

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025555

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 45/00

C01G 49/00

H01M 4/02

H01M 10/36

(21)Application number : 2000-204205

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 05.07.2000

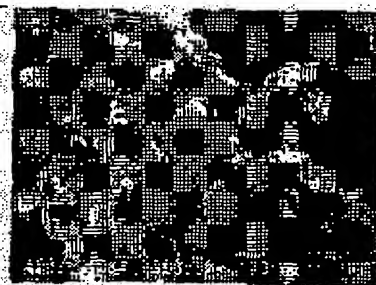
(72)Inventor : NAKANO HIDEYUKI
AOKI YOSHIFUMI
UKIYOU YOSHIO**(54) MAGNESIUM COMPOUND OXIDE FOR MAGNESIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, ITS MANUFACTURING METHOD, AND MAGNESIUM SECONDARY BATTERY USING IT**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active material in which storage and desorption of magnesium are possible reversibly, and a manufacturing method of the active material, and to provide a locking chair type magnesium secondary battery of a new type using magnesium as a carrier.

SOLUTION: The active material is a magnesium compound oxide having a crystal structure of a stratified structure, expressed in a composition formula $MgxM11-yM2yO2$, or $MgxM11-yM2yO2.nH2O$ (M1 is at least one sort chosen from Mn, Fe; M2 is at least one sort chosen from transition metal excluding the above M1 and A1), and after compounding $AzM11-yM2yO2$, or $AzM11-yM2yO2.nH2O$ (A is alkali metal) as a precursor, that is compounded by ion-exchanging in magnesium salt solution. The secondary battery is constituted using the active material as a positive electrode active material.

図面代用写真

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Empirical formula $MgxM11-yM2$ Magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials in which it is expressed with $MgxM11-yM2yO2$ and $yO2$ or $nH2O$ ($M1$ is chosen from Mn and Fe at least one sort; $M2$ is chosen from the transition metals except the above $M1$, and aluminum at least one sort; $0 < x \leq 0.5$; $0 \leq y < 0.4$; n 0.4–0.6), and the crystal structure has the layer structure.

[Claim 2] The above $M1$ is a magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials according to claim 1 which is Mn and is expressed with $MgxMn1-yM2yO2$ and empirical formula $MgxMn1-yM2yO2$ or $nH2O$.

[Claim 3] The above $M2$ is a magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials according to claim 1 which is aluminum and is expressed with $MgxM11-yAlO2$ and empirical formula $MgxM11-yAlO2$ or $nH2O$ ($y > 0$).

[Claim 4] The magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials according to claim 1 expressed with empirical formula $MgxM11-yM2yO2$ excluding the water of hydration.

[Claim 5] $MgxM11-yM2yO2$ and empirical formula $MgxM11-yM2yO2$ or $nH2O$ ($M1$ — Mn —) characterized by providing the following At least one sort chosen from Fe; Transition metals excluding [$M2$] the above $M1$, 1 sort; $0 < x \leq 0.5$; $0 \leq y < 0.4$; n at least is the manufacture method of the magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials in which it is expressed with 0.4–0.6, and the crystal structure has the layer structure chosen from aluminum. Empirical formula $AzM11-yM2$ Alkali-metal multiple-oxide composition process that it is expressed with $AzM11-yM2yO2$ and $yO2$ or $nH2O$ (A is chosen from alkali metal at least one sort; $0 < z \leq 1$), and the crystal structure compounds the alkali-metal multiple oxide which has the layer structure. The magnesium multiple-oxide composition process which carries out the ion exchange of the aforementioned alkali-metal multiple oxide in Mg salt water solution, and compounds the aforementioned magnesium multiple oxide.

[Claim 6] $M1$ salt-water solution which dissolved in water the salt with which the aforementioned alkali-metal multiple-oxide composition process uses the above $M1$ as a cation, $M2$ salt-water solution which dissolved the salt which uses as a cation $M2$ mixed if needed in water, Mix 2Oalkali-metal hydroxide $H2$ solution which dissolved AOH in $2OH2$ solution, and it considers as a mixed solution, the deposit process which deposits the aforementioned alkali-metal multiple oxide expressed with empirical formula $AzM11-yM2yO2$ and $nH2O$ in this mixed solution — **** — the manufacture method of the magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials according to claim 5

[Claim 7] Empirical formula $MgxM11-yM2$ It is the manufacture method of the aforementioned magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials expressed with $yO2$. the aforementioned alkali-metal multiple-oxide composition process The alkali-metal multiple oxide expressed with the aforementioned empirical formula $AzM11-yM2yO2$ and $nH2O$ which deposited after the aforementioned deposit process is ripened at the temperature of 70 degrees C or more in the aforementioned mixed solution after depositing. Empirical formula $AzM11-yM2$ The manufacture method of the magnesium multiple oxide for

magnesium rechargeable battery positive active materials according to claim 6 which comes to contain the hydrothermal process which generates the aforementioned alkali-metal multiple oxide expressed with yO_2 .

[Claim 8] Empirical formula $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$ Magnesium rechargeable battery using the magnesium multiple oxide in which it is expressed with $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$ and yO_2 or nH_2O (M1 is chosen from Mn and Fe at least one sort; M2 is chosen from the transition metals except the above M1, and aluminum at least one sort; $0 < x \leq 0.5$; $0 \leq y < 0.4$; $n = 0.4-0.6$), and the crystal structure has the layer structure as a positive active material.

[Claim 9] The magnesium rechargeable battery according to claim 8 constituted including the drainage system electrolytic solution which dissolved the magnesium salt used as a supporting electrolyte in water.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the magnesium multiple oxide for positive active materials which can constitute the rocking-chair type magnesium rechargeable battery which uses magnesium as a carrier, its manufacture method, and the rocking-chair type magnesium rechargeable battery constituted considering it as a positive active material.

[0002]

[Description of the Prior Art] With the miniaturization of a personal computer, a video camera, a cellular phone, etc., as a power supply used for these devices, a lithium secondary battery is put in practical use and it has come to spread widely in the field of an information related equipment and communication equipment. This lithium secondary battery is a rechargeable battery which repeats the cell reaction that consist of a positive electrode which generally used the LiCoO_2 lithium transition-metals multiple oxide for the positive active material, a negative electrode which used the metal lithium, the carbon material, etc. for the negative-electrode active material, and the electrolytic solution which dissolved this in the organic solvent by making a RICHUUMU salt into a supporting electrolyte, occlusion of the lithium desorbed from the positive electrode at the time of charge is carried out to a negative electrode, and occlusion of the lithium desorbed from the negative electrode at the time of electric discharge is conversely carried out to a positive electrode That is, it is the rocking-chair type rechargeable battery which uses a lithium as a carrier.

[0003] The metal lithium or carbon material which uses this lithium secondary battery as a negative-electrode active material had the advantage that reaction potential with a lithium is low, and operating potential is high since the electrolytic solution of a non-drainage system is used for the electrolytic solution, and it was high-energy density, and has expanded the use quickly as a power supply for small pocket devices.

[0004] However, the lithium used as the carrier of a lithium secondary battery is activity very much, for example, has the danger of reacting with moisture and burning in air. In the manufacturing process of a lithium secondary battery, this needed sufficient consideration called dry environment without moisture, and has led also to increase of a manufacturing cost. Then, it waits eagerly for the rocking-chair type rechargeable battery new type which changed the matter used as a carrier.

[0005] this invention person replaced with the lithium and groped for the rocking-chair type rechargeable battery which used magnesium as the carrier. Until now, as the cell using magnesium is shown in JP,5-225978,A, only the primary cell which can only discharge exists. This reason is because the good positive active material in which occlusion and desorption are possible in reversible is not found out in magnesium.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention person acquired wholeheartedly knowledge that some magnesium multiple oxides may serve as a positive active material in which the occlusion and desorption from magnesium are possible as a result of research and the

repeated experiment. this invention makes it a technical problem to make into a technical problem to offer the positive-active-material material which can constitute the rocking-chair type rechargeable battery of the new idea which used magnesium as the carrier based on this knowledge, and to offer the simple manufacture method, and makes it the technical problem to offer further the magnesium rechargeable battery constituted using this positive-active-material material.

[0007]

[Means for Solving the Problem] (1) The magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials of this invention $MgxM11-yM2yO2$ and empirical-formula $MgxM11-yM2yO2$ or $nH2O$ ($M1 \rightarrow Mn \rightarrow$) At least one sort chosen from Fe; at least, 1 sort; $0 < x \leq 0.5$; $0 < y < 0.4$; n is expressed with $0.4-0.6$, and $M2$ is characterized by the thing which is chosen from the transition metals except the above $M1$, and aluminum and in which the crystal structure has the layer structure.

[0008] This magnesium multiple oxide has the stratified rock salt structure and the analogous crystal structure which are the crystal structure of $LiCoO2$ used as a positive active material for lithium secondary batteries. The stratified rock salt structure $LiCoO2$ is the crystal structure of hexagonal system, and this crystal structure is the crystal structure by which the laminating of each class was repeatedly carried out to the order of the layer (O layers) which consists of a layer (Co layer)-oxygen atom which consists of a layer (O layers)-cobalt atom which consists of a layer (Li layer)-oxygen atom which consists of a lithium atom. The magnesium multiple oxide of this invention has the crystal structure by which the laminating of each class was repeatedly carried out to the order of -O layers (M1 layer) of layers which consist of -O layer [of layers] (Mg layer)-M1 atom which consists of a magnesium atom (M it is the same as that of the following which contains M2 atom when 2 exists), Co layer corresponds to M1 layer and Li layer has the crystal structure which replaced Mg layer. In addition, when the water of hydration is included, it is O layer-M1 layer. - When calling three O-layer layers compound layer, between the layers of a compound layer and a compound layer, a double layer is formed and it exists, and it becomes the structure where a magnesium layer is located between the layers of the water of hydration.

[0009] In the magnesium multiple oxide of this invention which has such the crystal structure, the magnesium atom which exists in the Mg layer serves as ion, it ****s, and the reversible reaction that occlusion of the magnesium ion is carried out to the site of Mg layer is realized easily conversely. Therefore, the magnesium multiple oxide of this invention serves as a good positive-active-material material which can constitute the rocking-chair type rechargeable battery which used magnesium as the carrier.

(2) The manufacture method of the magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials of this invention It is the manufacture method for manufacturing the magnesium multiple oxide of the above-mentioned this invention. Empirical formula $AzM11-yM2$ It is expressed with $AzM11-yM2yO2$ and $yO2$ or $nH2O$ (A is chosen from alkali metal at least one sort; $0 < z \leq 1$). The alkali-metal multiple-oxide composition process that the crystal structure compounds the alkali-metal multiple oxide which has the layer structure, The ion exchange of the alkali-metal multiple oxide is carried out in Mg salt water solution, and it is characterized by the bird clapper including the magnesium multiple-oxide composition process which compounds the magnesium multiple oxide of the above-mentioned this invention.

[0010] Although especially the magnesium multiple oxide of the above-mentioned this invention does not limit the manufacture method, it can be manufactured by the manufacture method of the above-mentioned this invention. That is, after the manufacture method of this invention compounds $AzM11-yM2yO2$ and $AzM11-yM2yO2$ or $nH2O$ which has the stratified rock salt structure of the hexagonal system first mentioned above, By carrying out the ion exchange to magnesium, the alkali metal which exists in the alkali-metal layer (A horizon) of this $AzM11-yM2yO2$ and $AzM11-yM2yO2$ or $nH2O$ Mg layer-O layer-M1 layer - It is the method of manufacturing the magnesium multiple oxide of this invention which has the above-mentioned crystal structure by which the laminating of each class was repeatedly carried out to the order of O layers. Since the ion exchange in the inside of Mg salt water solution is a very simple

process, the manufacture method of this invention turns into the simple and cheap manufacture method.

(3) The magnesium rechargeable battery of this invention is characterized by using the magnesium multiple oxide of the above-mentioned this invention as a positive active material. By using the magnesium multiple oxide of the above-mentioned this invention as a positive active material, the rocking-chair type rechargeable battery new type which used magnesium as the carrier is realized.

[0011] Since a carrier is used as magnesium with the magnesium rechargeable battery of this invention unlike a lithium secondary battery using a very activity lithium as a carrier, the dry environment which does not have moisture in the manufacturing process of a rechargeable battery is not needed, but it becomes the rechargeable battery which was excellent in the manufacturing-cost side and the safety aspect at the time of manufacture.

[0012] Moreover, metal magnesium, a Magnesium alloy, etc. can be used for a negative-electrode active material in the magnesium rechargeable battery of this invention. Therefore, in a lithium secondary battery, a cell case can be produced by unification of the negative electrode and cell case which have not been realized, i.e., the magnesium used as a negative-electrode active material etc., and it has the merit that remarkable lightweight-ization can be attained.

[0013] Although the nonaqueous electrolyte which dissolved lithium salt in the organic solvent in the lithium secondary battery had to be used further again, in the magnesium rechargeable battery of this invention, the drainage system electrolytic solution which dissolved the magnesium salt as a supporting electrolyte in water can also be used. Therefore, since a noncombustible component can constitute a rechargeable battery in this case, the magnesium rechargeable battery of this invention turns into a rechargeable battery excellent in safety.

[0014]

[Embodiments of the Invention] Below, each operation gestalt of the manufacture method of this invention for manufacturing the magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials of this invention and it and the magnesium rechargeable battery of this invention which used it for the positive active material is explained in detail.

(1) The magnesium multiple oxide of the magnesium (multiple-oxide a) composition this invention sets the composition to $Mg_xM_{11-y}M_2yO_2$ (M_1 is chosen from Mn and Fe at least one sort; M_2 is chosen from the transition metals except the above M_1 , and aluminum at least one sort; $0 < x \leq 0.5$; $0 \leq y < 0.4$); when the water of hydration is not included. Moreover, the magnesium multiple oxide of this invention may contain the water of hydration (interlayer water), and serves as the empirical formula $Mg_xM_{11-y}M_2yO_2$ and nH_2O (n is 0.4-0.6), in that case.

[0015] $Mg_xMn_aFe_{1-a}O_2$ ($0 < a < 1$) which makes both of Mg_xFeO_2 , Mn, and Fe which are set to Mg_xMnO_2 and Fe which do not replace the site of the central metal M_1 by other elements, and set the central metal M_1 to Mn the ratio of $a:1-a$ is concretely contained in empirical-formula $Mg_xM_{11-y}M_2yO_2$. Moreover, $Mg_xM_{11-y}M_2yO_2$ ($y > 0$) which replaced a part of site of the central metal M_1 by M_2 is also contained, and in this case, M_2 may be replaced by the one-sort independent chosen from the transition metals and aluminum except M_1 , and may be replaced by two or more sorts.

[0016] Although Mn and Fe can be chosen as M_1 used as a central metal, since there is an advantage that magnesium compound **** in which it is got blocked and crystallinity has the good stable layer structure can be obtained in it, when taking this advantage into consideration to Mn, to it, it is desirable [to it, trivalent is stable as compared with Fe, and] to set M_1 to Mn. Moreover, since there is an advantage that there are many amounts of resources and it is cheap in Fe, when taking this advantage into consideration, it is desirable to set M_1 to Fe.

[0017] M_2 which replaces a part of site of the central metal M_1 achieves the function which stabilizes the crystal structure of a magnesium multiple oxide, and although it is at least one sort chosen from the transition metals except aluminum and M_1 , specifically, it can choose aluminum, Co, nickel, etc. Since there is an advantage of stabilizing the layer structure in Co and nickel, when taking this advantage into consideration, it is desirable to make M_2 into at least one sort in Co and nickel. Moreover, since there is an advantage that the stable amount of dissolution is large in aluminum, with trivalent, when taking this advantage into consideration, it is desirable to

set M2 to aluminum.

[0018] The value of x in the abundance 2 of Mg in a magnesium multiple oxide, i.e., $\text{Mg}_x\text{M}_{11-y}\text{M}_2\text{yO}$, is set to $0 < x \leq 0.5$. $x = 0$ and the composition used as $x > 0.5$ cannot be considered theoretically. When functioning as a positive active material into a rechargeable battery, the value of x changes with the charge states. In order to achieve the better function as a positive active material, it is more desirable that it is $0.2 \leq x \leq 0.5$.

[0019] The value of y in the substitution rate 2 of M2 of a central metal, i.e., $\text{Mg}_x\text{M}_{11-y}\text{M}_2\text{yO}$, is set to $y < 0.4$. In the case of $y \geq 0.4$, it is the Mg layer–O layer–M1 layer which M1 which is a central metal tends to become the random structure located between layers, and mentions later. – It is because the periodicity of the layer structure of O layers is lost and the performance as a positive active material falls. In addition, in order to consider as the positive active material of a better property, being referred to as $y \leq 0.2$ is desirable.

[0020] In addition, in the magnesium multiple oxide of this invention, some impurity may invade during a crystal unescapable in the manufacturing process. Therefore, $\text{Mg}_x\text{M}_{11-y}\text{M}_2\text{yO}_2$ and empirical-formula $\text{Mg}_x\text{M}_{11-y}\text{M}_2\text{yO}_2$ or $n\text{H}_2\text{O}$ showing magnesium compound **** of this invention do not eliminate that such an unescapable impurity is included. It does not eliminate that similarly an unescapable impurity is included also about the various empirical formulas indicated in this specification.

[0021] (b) The magnesium multiple oxide of a crystal structure this invention makes the crystal structure the layer structure. The layer structure here is the layer structure belonging to hexagonal system, and means the so-called BANE site type crystal structure. The same atom or an atom of the same kind forms one layer, and it has the crystal structure to which the laminating of this layer was carried out regularly. Each layer is Mg layer which consists of a magnesium atom, M1 layer which consists of M1 (M2 is included when M2 exists) atom which is a central metal, and O layers which consist of oxygen atoms, and they are Mg layer–O layer–M1 layer. – The laminating is repeatedly carried out to the order of O layers.

[0022] The lithium cobalt multiple oxide expressed with the general empirical formula LiCoO_2 as a positive active material of a lithium secondary battery has the crystal structure of the hexagonal system called rule array stratified rock salt structure, and as mentioned above, the laminating is repeatedly carried out to the order of –O layers of –O layer–center metal layers of Li layers (Co layer). In other words, the crystal structure of the magnesium multiple oxide of this invention has the crystal structure to which Li layer replaced Mg layer in this stratified rock salt structure. However, since a lithium is univalent and magnesium is divalent, the maximum number of a magnesium atom located in Mg layer is set to one half of the maximum numbers of a lithium atom located in Li layer.

[0023] As shown in drawing 7 (b) which explains the water of hydration in detail later when the magnesium multiple oxide of this invention is a thing containing the water of hydration, it is O layer–M1 layer. – When calling three layers of O layers compound layer, between the layers of a compound layer and a compound layer, a double layer is formed and it exists, and it becomes the structure where Mg layer is located between the layers of the water of hydration.

[0024] When the magnesium multiple oxide of this invention is used as a positive active material, by charge, a magnesium atom moves in the inside of Mg layer, and it serves as ion from a crystal edge out of a crystal, and it secedes from it. Moreover, at the time of electric discharge, magnesium ion inserts from a crystal edge, it moves in the inside of Mg layer, and occlusion is carried out to a predetermined site. In other words, it is the same function as the function of the above-mentioned lithium cobalt multiple oxide which is the positive active material of a lithium secondary battery, and is only the difference which the atom used as a carrier placed and replaced with magnesium from the lithium. By achieving such a function, the magnesium multiple oxide of this invention serves as positive-active-material material which can constitute a completely new rocking-chair type magnesium rechargeable battery.

[0025] (c) As the water of hydration carried out existence ****, the magnesium multiple oxide of this invention may not be expressed with empirical-formula $\text{Mg}_x\text{M}_{11-y}\text{M}_2\text{yO}_2$ and $n\text{H}_2\text{O}$ containing the water of hydration, and may be expressed with empirical-formula $\text{Mg}_x\text{M}_{11-y}\text{M}_2\text{yO}_2$ which does not contain the water of hydration. However, although the water of

hydration is not included, the direction of crystallinity is high, and it can be said that the crystal structure is firm. therefore, cycle degradation accompanying [if the phenomenon of decay of the crystal structure accompanying the occlusion and desorption of magnesium is taken into consideration] charge and discharge — it is more desirable that it is what is expressed with empirical-formula $Mg_xM_{11-y}M_2yO_2$ which does not contain the water of hydration in that a few magnesium rechargeable battery can be constituted

[0026] Although the term of the composition of a magnesium rechargeable battery explains in detail later, since water is not used as a solvent of the electrolytic solution, even if it repeats charge and discharge in the case of the magnesium rechargeable battery which makes a nonaqueous electrolyte a component, the water of hydration is not incorporated in the magnesium multiple oxide used as a positive active material. Therefore, if that is taken into consideration, especially in the case of the magnesium rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte, what is expressed with empirical-formula $Mg_xM_{11-y}M_2yO_2$ which does not contain the water of hydration is desirable.

(2) Especially the magnesium multiple oxide of the manufacture method above-mentioned this invention of a magnesium multiple oxide does not limit the manufacture method. However, according to the manufacture method of this invention explained below, manufacturing simple is possible. The manufacture method of this invention comes to contain the alkali-metal multiple-oxide composition process which compounds the alkali-metal multiple oxide which becomes when it comes to a precursor, and the magnesium multiple-oxide composition process which compounds the magnesium multiple oxide which is an end product from the alkali-metal multiple oxide.

[0027] (a) An alkali-metal multiple-oxide composition process alkali-metal multiple-oxide composition process $AzM_{11-y}M_2yO_2$ and empirical-formula $AzM_{11-y}M_2yO_2$ or nH_2O (A is chosen from alkali metal — at least — 1 sort; M_1 — Mn —) At least one sort chosen from Fe; at least, 1 sort; $0 < x \leq 0.5$; $0 < y < 0.4$; $0 < z \leq 1$; n is expressed with 0.4–0.6, and M_2 is a process which compounds the alkali-metal multiple oxide which is chosen from the transition metals except the above M_1 , and aluminum, and in which the crystal structure has the layer structure. At this process, the alkali-metal multiple oxide which has the stratified rock salt structure of the hexagonal system used as the precursor of a magnesium multiple oxide is compounded. It does not limit and especially the synthetic method in this alkali-metal multiple-oxide composition process can be compounded by various methods: Below, each alkali-metal multiple-oxide composition process by two synthetic methods is explained as the example.

[0028] (i) The process of the following mode is employable as first alkali-metal multiple-oxide composition process above-mentioned alkali-metal multiple-oxide composition process. M_1 salt-water solution which dissolved the salt with which the process uses M_1 as a cation in water, M_2 salt-water solution which dissolved the salt which uses as a cation M_2 mixed if needed in water, Mix 2Oalkali-metal hydroxide H_2 solution which dissolved AOH in $2OH_2$ solution, and it considers as a mixed solution. the deposit process which deposits the alkali-metal multiple oxide in which it is expressed with empirical-formula $AzM_{11-y}M_2yO_2$ and nH_2O in this mixed solution, and the crystal structure has the layer structure — **** — it is a synthetic process

[0029] A nitrate, a sulfate, acetate, etc. can be used for the salt which uses M_1 used as M_1 source as a cation in the above-mentioned deposit process. What is necessary is to mix them and just to use, when setting M_1 to Mn and Fe for iron nitrate, an iron sulfate, iron acetate, etc., in specifically setting M_1 to Fe for manganese nitrate, a manganese sulfate, manganese acetate, etc., when setting M_1 to Mn. In addition, what is necessary is just to mix Mn salt and Fe salt at a rate according to the composition rate of Mn and Fe in the alkali-metal multiple oxide to generate, when setting M_1 to Mn and Fe.

[0030] When replacing a part of site of M_1 by M_2 , M_2 salt-water solution made to dissolve the salt which uses M_2 as a cation in water is mixed. In this case, the salt which uses M_2 used as M_2 source as a cation like the salt which uses M_1 used as M_1 source as a cation can also use a nitrate, a sulfate, acetate, etc.

[0031] As for any salt of the salt which uses as a cation the salt which uses the above M_1 as a cation, and the above M_2 , it is more desirable that it is a nitrate. It is because the advantage

that ion does not remain is in a product while it is strong acid desirable for neutralization, when a nitrate is used.

[0032] When replacing a part of site of M1 by M2, the mole ratio of M1 and M2 should just mix the mixing ratio of M1 salt-water solution and M2 salt-water solution according to composition $AzM_{11}-yM_{2y}O_2$ and nH_2O of the alkali-metal multiple oxide which it is going to obtain so that it may become 1-y:y. Moreover, as for the concentration of M1 salt-water solution and M2 salt-water solution, it is desirable that it is 0.2-5M. This is because generating of oxygen may increase and it may be accompanied by risk, when in the case of below 0.2M there are few amounts of deposits and it exceeds 5M.

[0033] The alkali-metal hydroxide AOH is used as a source of alkali metal. and $2OH_2$ solution is used for oxidizing water-soluble M_{12}^{+} to insoluble M_{13}^{+} as a solvent in which AOH is dissolved. As for the concentration of this $2OH_2$ solution, it is desirable to consider as concentration which brings a result which considered the safety of a reaction, dissolved AOH and was made into $2O$ alkali-metal hydroxide H_2 solution to 1 - 10wt%. Moreover, in order to perform a uniform reaction, as for the concentration of AOH dissolved in $2OH_2$ solution, it is desirable that it is 0.2-5M.

[0034] In an alkali-metal multiple-oxide composition process, crystallinity is good, and if the point that material with many alkali-metal contents can be obtained is taken into consideration, it is desirable to compound the lithium multiple oxide expressed with $Li_zM_{11}-yM_{2y}O_2$ and empirical-formula $Li_zM_{11}-yM_{2y}O_2$ or nH_2O which sets alkali metal to Li. In this case, what is necessary is just to deposit the lithium multiple oxide expressed with $Li_zM_{11}-yM_{2y}O_2$ and nH_2O in this deposit process using LiOH in an alkali-metal hydroxide. Moreover, although an alkali content decreases a little, when taking into consideration the advantage of being cheap, it is desirable to compound the sodium multiple oxide expressed with $Na_zM_{11}-yM_{2y}O_2$ and empirical-formula $Na_zM_{11}-yM_{2y}O_2$ or nH_2O which sets alkali metal to Na. In this case, what is necessary is just to deposit the lithium multiple oxide expressed with $Na_zM_{11}-yM_{2y}O_2$ and nH_2O using NaOH in an alkali-metal hydroxide.

[0035] The mixed rate of M1 salt-water solution and M2 salt-water solution in this deposit process, and $2O$ alkali-metal hydroxide H_2 solution is changed according to composition $AzM_{11}-yM_{2y}O_2$ and nH_2O of the alkali-metal multiple oxide which it is going to obtain. However, it is desirable for (M_1+M_2) A to make it mix so that 1:3-1:10 may become comparatively by the mole ratio. It is because a part of Mn may oxidize to tetravalence and Li_2MnO_3 may carry out a byproduction, when the subphase of MnO_2 may be generated when separating from the above-mentioned suitable range exceeding 1:3, and separating from the above-mentioned suitable range exceeding 1:10. In addition, crystallinity is good, and if the point of being easy to obtain the thing of a single phase is taken into consideration, it is more desirable to mix so that (M_1+M_2) A may become about 1:5 by the mole ratio. The sodium multiple oxide from which it is set in general to $0.2 \leq z \leq 0.4$ when the lithium multiple oxide set in general to $0.4 \leq z \leq 0.7$ when mixing at a mixed rate of the above-mentioned suitable range and setting alkali-metal A to Li incidentally sets alkali-metal A to Na deposits.

[0036] At this deposit process, it carries out by mixing uniformly M1 salt-water solution, M2 salt-water solution mixed if needed, and $2O$ alkali-metal hydroxide H_2 solution. Especially the mixed method is not limited. As for mixture, it is desirable to carry out stirring in order to secure mixed homogeneity. Especially the method of stirring is not limited and should just follow the well-known method of making the usual solution stir. Since the reaction temperature for producing a deposit reaction says that it is accompanied by exothermic reaction, it is desirable to carry out at 10-30 degrees C. Moreover, it becomes a comparatively quick process that what is necessary is just to perform the reaction for 1 - 30 minutes.

[0037] When compounding the alkali-metal multiple oxide which replaced a part of site of M1 by M2, not only the mode that mixes three solution, M1 salt-water solution, M2 salt-water solution, and $2O$ alkali-metal hydroxide H_2 solution, at once but mode ***** which prepares beforehand the solution in which M1 salt and M2 salt were dissolved, and mixes this solution and $2O$ alkali-metal hydroxide H_2 solution is good. Therefore, mixture of the solution in this deposit process means that the thing of this mode is also included.

[0038] The alkali-metal multiple oxide which deposited in this deposit process is obtained as precipitate in the above-mentioned mixed solution. Therefore, what is necessary is to dry rinsing, filtration, and if needed and just to present the magnesium multiple-oxide composition process which is the following process with the alkali-metal multiple oxide expressed with $AzM_{11-y}M_2yO_2$ and nH_2O obtained as precipitate, when it is going to manufacture empirical-formula $MgxM_{11-y}M_2yO_2$ and nH_2O which contains the water of hydration as an end product.

[0039] In fact, the alkali-metal multiple oxide which deposited in the above-mentioned deposit process is expressed with empirical-formula $AzM_{11-y}M_2yO_2$ and nH_2O (n is 0.4–0.6), and contains the water of hydration. When compounding the alkali-metal multiple oxide expressed with empirical-formula $AzM_{11-y}M_2yO_2$ which does not contain the water of hydration, as for an alkali-metal multiple-oxide composition process, it is desirable to consider as the process which comes to contain the hydrothermal process ripened at the temperature of 70 degrees C or more in the mixed solution after the above-mentioned deposit process and a deposit. That is, what is necessary is just to perform after a deposit the so-called aging of holding to the temperature of the predetermined range as it is.

[0040] In the case of less than 70 degrees C, it is made into 70 degrees C or more because a digestion reaction does not advance, the temperature, i.e., the maturing temperature, to hold. In addition, when maturing temperature exceeds 120 degrees C, the alkali-metal multiple oxide expressed with empirical-formula A_2MnO_3 carries out a byproduction. Therefore, as for maturing temperature, in the meaning of compounding the alkali-metal multiple oxide which consists of an abbreviation single phase of the layer structure, it is desirable that it is 120 degrees C or less.

[0041] Although the time to ripen becomes what changes with conditions, such as maturing temperature, a digestion reaction should just usually perform it for 6 hours or more that what is necessary is just time to be able to end completely. Since it leads to extending the whole alkali-metal multiple-oxide composition process, as for after a reaction end riping, considering as the shortest possible time is desirable.

[0042] carrying out water cooling after that that digestion puts the mixed solution which passed through the above-mentioned deposit process into a predetermined container, and should just specifically carry out predetermined-time maintenance at predetermined temperature — or by cooling slowly within the container, after making the temperature lower even near a room temperature, as it takes out, it can carry out However, that evaporation of this solution should be prevented, since evaporation of the mixed solution itself will pose a problem if maturing temperature becomes near 100 degree C or 100 degrees C or more, when becoming 100 degrees C or more with a dephlegmator etc., near 100 degree C, an autoclave container etc. needs to perform under pressurization. If it carries out from a viewpoint that simpler equipment performs a digestion process, as for maturing temperature, it is desirable to consider as the 70-degree-C or more range of 90 degrees C or less.

[0043] The crystallinity is raised while the alkali-metal multiple oxide obtained in this hydrothermal process is expressed with empirical-formula $AzM_{11-y}M_2yO_2$ from which the water of hydration was removed. In addition, the value of z in an empirical formula also changes. If an example of the value change of concrete z is shown, when the value of z in the empirical formula of the alkali-metal multiple oxide containing the water of hydration obtained at the above-mentioned deposit process will be $0.3 \leq z \leq 0.7$, in the alkali-metal multiple oxide which passed through this hydrothermal process performed on the maturing temperature of 80 degrees C, and the conditions which are maturing-time 12 hours, it is about set to $z \geq 0.9$. In addition, depending on conditions, the atom of alkali-metal A may invade into the above-mentioned M one layer. In this case, 1 can be exceeded although the value of z is [some]. In such a case, alkali-metal A equivalent to the amount which is alike, therefore exceeds 1 is considered to become the unescapable impurity mentioned above, and is interpreted such.

[0044] Also in this hydrothermal process, the alkali-metal multiple oxide which does not contain the water of hydration is obtained as precipitate. Therefore, what is necessary is to dry rinsing, filtration, and if needed and just to present the magnesium multiple-oxide composition process which is the following process.

[0045] As mentioned above, unlike the synthetic method by the reaction of a solid-liquid

interphase, the above-mentioned alkali-metal multiple-oxide composition process of a mode including the hydrothermal process performed a deposit process and if needed is compounded by the solution reaction, and sufficient mixture of a source material is secured and it turns into a process which can compound the alkali-metal multiple-oxide multiple oxide of the layer structure excellent in the homogeneity and the crystallinity of composition simple. Moreover, when adopting the above-mentioned hydrothermal process of removing the water of hydration, the crystallinity of the alkali-metal multiple oxide compounded will become higher. Furthermore, since [which is different in baking etc.] it is processing of the degree of low temperature comparatively, this hydrothermal process does not need the energy of a like, when carrying out heating at high temperature. Therefore, even if it is the case where a hydrothermal process is adopted, this alkali-metal multiple-oxide composition process turns into the cheap synthetic process of a manufacturing cost that mpg is small as a result.

[0046] (ii) It is the case where the magnesium multiple oxide which sets the second alkali-metal multiple-oxide composition in-process heart element M1 to Mn, and is expressed with $MgxMn1-yM2yO2$ and empirical-formula $MgxMn1-yM2yO2$ or $nH2O$ is manufactured, and as a precursor To alkali-metal A, at least Li In being expressed with included empirical-formula $Li1-bA'bM11-yM2yO2$, or $Li1-bA'bM11-yM2yO2$ and $nH2O$ (A' is chosen from the alkali metal except Li at least one sort; $0 \leq b < 1$) and compounding an alkali-metal multiple oxide As an alkali-metal multiple-oxide composition process, the process of the following mode is employable.

[0047] the solution adjustment process of the process mixing $A'MnO4$ solution and Li compound, and adjusting a mixed-water solution, and the hydrothermal process which generates the alkali-metal multiple oxide which heats the aforementioned mixed-water solution and is expressed with empirical-formula $Li1-bA'bM11-yM2yO2$ and $nH2O$ — **** — it is a synthetic process Like the alkali-metal multiple-oxide composition process of the above first, since a reaction called the deposit and digestion from solution is used, sufficient mixture of a source material is secured and the alkali-metal multiple oxide of the layer structure excellent in the homogeneity and the crystallinity of composition can be compounded simple. Moreover, since [which is different in baking etc.] it is processing of the degree of low temperature comparatively, a hydrothermal process turns into a cheap synthetic process of a manufacturing cost similarly.

[0048] A solution adjustment process is a process which mixes Li compound used as $A'MnO4$ solution used as manganese and the source of alkali metal, and the source of a lithium in the amount according to the composition ratio of Li/ A' of $Li1-bA'bM11-yM2yO2$ which it is going to obtain, or $Li1-bA'bM11-yM2yO2$ and $nH2O$. That is, what is necessary is just to let both mixed rate be the rate from which Li in Li compound and A' in $A'MnO4$ become 1-b:b by the mole ratio.

[0049] Since the reaction of Li compound and $A'MnO4$ is performed in solution, Li compound has a water-soluble desirable thing, and it is desirable to make it mix as solution. As a water-soluble lithium compound, LiCl, LiOH, LiNO₃, an acetic-acid lithium, a butanoic acid lithium, an oxalic acid lithium, a lithium citrate, etc. can be used, for example. In addition, as for the concentration of $A'MnO4$ solution, it is desirable that it is about 0.1M–0.3M, and when mixing Li compound as solution, it is desirable [the concentration of the Li compound solution] to consider as about 0.1M–5M.

[0050] A hydrothermal process is a process which the above-mentioned mixed-water solution is heated to predetermined temperature, and the above-mentioned alkali-metal multiple oxide is deposited out of solution, and is generated. It is desirable to carry out by applying for a long time at 120–250 degrees C by saturated-steam pressing down. Since the cost concerning a reaction etc. will go up if the reaction of $A'MnO4$ and Li compound does not progress at less than 120 degrees C but heating temperature exceeds 250 degrees C, it is not desirable. It is good more desirably to consider as 200 degrees C or less. In addition, in order to avoid evaporation of solution, it is desirable to use equipments, such as an autoclave.

[0051] The generated alkali-metal multiple oxide is generated as precipitate in a reaction container. What is necessary is to dry rinsing, filtration, and if needed and just to present the following process with this precipitate. Only by mixing the easy solution raw material of handling and making the quiet one-step reaction near 200 degree C cause, a uniform multiple oxide is

obtained and this synthetic method of passing through such a process is a very simple and practical synthetic method.

[0052] The alkali-metal multiple oxide which completed the hydrothermal process and was compounded is expressed with empirical-formula $\text{Li1-bA'bM11-yM2yO2}$ and $n\text{H}_2\text{O}$ (n is 0.4-0.6) including the water of hydration. As mentioned above, in order to raise crystallinity more, it is more desirable to remove the water of hydration. Especially the method of water-of-hydration removal is not limited. When compounding the alkali-metal multiple oxide expressed with empirical-formula $\text{Li1-bA'bM11-yM2yO2}$ which does not contain the water of hydration, an alkali-metal multiple-oxide composition process can be made into the process which comes to contain heating ***** which heats the alkali-metal multiple oxide expressed with empirical-formula $\text{Li1-bA'bM11-yM2yO2}$ and $n\text{H}_2\text{O}$ generated at the hydrothermal process, and removes the water of hydration after the above-mentioned hydrothermal process.

[0053] When performing this heating dehydration process, it is desirable to be carried out at the temperature of 100-250 degrees C. It is for producing the fault that the crystal structure of double alkali-metal ***** which will be obtained if it becomes imperfect at less than 100 degrees C dehydrating the heating temperature for dehydration and it exceeds 250 degrees C transfers to stratified shell Spinel structure. Furthermore, as for a dehydration process, it is desirable to be carried out in air atmosphere. When this dehydration process is made under reduced pressure, it is because a crystal may be returned.

[0054] (b) A magnesium multiple-oxide composition process magnesium multiple-oxide composition process is a process which carries out the ion exchange of the above-mentioned alkali-metal multiple oxide obtained at the above-mentioned alkali-metal multiple-oxide composition process in Mg salt water solution, and compounds a magnesium multiple oxide. That is, it is the process which carries out the ion exchange of the alkali metal in the alkali-metal multiple oxide which is a precursor to magnesium, and compounds the magnesium multiple oxide which is an end product.

[0055] A magnesium chloride, a magnesium nitrate, magnesium sulfate, etc. can be used for Mg salt used as the solute of Mg salt water solution used at this process. If the point that Mn under crystal may be eluted in acid salt is taken into consideration also in this, it is desirable to use a magnesium chloride (MgCl_2).

[0056] As for the concentration of Mg salt water solution, considering as about 1-5M is desirable. since the balance with alkali metal A and Mg does not incline toward this suitable range by the case of under 1M at the Mg side as compared with **'s, the ion exchange becomes inadequate [in the case where 5M are exceeded although the concentration has the more desirable higher one within limits suitable [above-mentioned], if an example is taken by this, it is because a crystal may dissolve although the reason is unknown.

[0057] What is necessary is not to limit especially the concrete method of this process, to supply the above-mentioned alkali-metal multiple oxide in the predetermined container into which the above-mentioned Mg salt water solution went, to make it distribute, and just to perform the ion exchange among a predetermined time at predetermined temperature, stirring.

[0058] As for the input of an alkali-metal multiple oxide, it is desirable to consider as the amount from which A in an alkali-metal multiple oxide is set to $\text{Mg:A}=10:1-100:1$ by the mole ratio to Mg in Mg salt water solution. Although the reason is unknown when there are too many alkali-metal multiple oxides if it compares with the input of this suitable range, possibility that a crystal will dissolve arises, and when there are too few alkali-metal multiple oxides, possibility that the phase in which the ion exchange does not advance completely but A remains exists arises.

[0059] As for the reaction temperature in the case of performing the ion exchange, it is desirable to consider as 20-50 degrees C. To the temperature of this suitable range, when reaction temperature is too high, it becomes easy to dissolve a crystal, and when reaction temperature is too low, it is hard coming to carry out the ion exchange. As for reaction time, considering as 6 hours or more is still more desirable. The ion exchange becomes inadequate when reaction time is too short. Moreover, if the point of only lengthening time of this process itself in vain, and securing a quick process is taken into consideration, as for reaction time, shortening as much as possible is desirable [lengthening reaction time not much]. Specifically, it is desirable to carry

out for about 6 to 24 hours.

[0060] The magnesium multiple oxide pass this process Although the alkali-metal multiple oxide made to react is expressed with empirical-formula $AzM_{11}-yM_2yO_2$ and nH_2O containing the water of hydration, a case It becomes what is expressed with empirical-formula $MgxM_{11}-yM_2yO_2$ and nH_2O containing the water of hydration. A case is expressed with empirical-formula $MgxM_{11}-yM_2yO_2$ which does not contain the water of hydration although the alkali-metal multiple oxide made to react is expressed with empirical-formula $AzM_{11}-yM_2yO_2$ which does not contain the water of hydration.

[0061] The value of z in $AzM_{11}-yM_2yO_2$ and empirical-formula $AzM_{11}-yM_2yO_2$ or nH_2O of the alkali-metal multiple oxide which is a precursor, The relation with the value of x in $MgxM_{11}-yM_2yO_2$ and empirical-formula $MgxM_{11}-yM_2yO_2$ or nH_2O of the magnesium multiple oxide which is an end product Since A and Mg exchange for abbreviation completeness according to the ion exchange in this process under proper conditions, it is set to $x^{**}(1/2) z$.

[0062] When considering as the thing of a request of the value of x in $MgxM_{11}-yM_2yO_2$ and empirical-formula $MgxM_{11}-yM_2yO_2$ or nH_2O of the magnesium multiple oxide which is an end product, that is, in considering as the thing of a request of the abundance of Mg in a magnesium multiple oxide What is necessary is just to control the value of z in $AzM_{11}-yM_2yO_2$ and empirical-formula $AzM_{11}-yM_2yO_2$ or nH_2O of the alkali-metal multiple oxide which is a precursor, i.e., the abundance of alkali-metal A. What is necessary is to choose proper conditions and just to perform the above-mentioned alkali-metal multiple-oxide composition process, in order to control the value of z .

[0063] The magnesium multiple oxide pass this process has the crystal which has the layer structure which was mentioned above, and turns into a magnesium multiple oxide in which the occlusion and desorption of reversible magnesium are possible by the electrochemical means. Moreover, since this process is a very simple process of carrying out stirring maintenance under the temperature near a room temperature or a room temperature, and in solution, it becomes simple [the manufacture method of the magnesium multiple oxide of this invention itself]. In addition, since the magnesium multiple oxide pass this process exists powdered in solution, it performs the process of rinsing, filtration, and dryness continuously, and should just be taken as the positive-active-material material for magnesium rechargeable batteries.

(3) The magnesium rechargeable battery of a magnesium rechargeable battery this invention is a magnesium rechargeable battery which makes the magnesium multiple oxide of the above-mentioned this invention a positive active material, and is a rocking-chair type rechargeable battery which uses magnesium as a carrier. Let the composition be the positive electrode which makes the above-mentioned magnesium multiple oxide an active material, a negative electrode, and the electrolytic solution and an important point component.

[0064] (a) A positive-electrode positive electrode mixes electric conduction material and a binder to the powdery part of the above-mentioned magnesium multiple oxide used as a positive active material, adjusts paste-like positive-electrode plied timber, for example, can carry out coating of this positive-electrode plied timber to the current collection body surface made from a metallic foil, and can form it in it.

[0065] Electric conduction material is for securing the electrical conductivity of a positive electrode, and what mixed one sort of carbon matter powdery parts, such as carbon black, acetylene black, and a graphite, or two sorts or more can be used for it. A binder can play the role which ties an active material particle and an electric conduction material particle, and thermoplastics, such as fluorine-containing resins, such as Teflon (registered trademark), a polytetrafluoroethylene, a polyvinylidene fluoride, and a fluororubber, polypropylene, and polyethylene, can be used for it. Positive-electrode plied timber can add a solvent for the purpose, such as viscosity control, for convenience' sake at the time of coating, can also be adjusted, and can use organic solvents, such as a N-methyl-2-pyrrolidone, for the solvent in that case. As for a charge collector, it is desirable to receive like a positive-electrode reaction and to use the stable matter electrochemically, for example, aluminum etc. can be used.

[0066] The positive electrode formed by carrying out coating to the charge collector made from a metallic foil can be variously made into thickness according to the configuration of the cell to

which it is supposed that it is going to produce the positive electrode of the shape of this sheet although it becomes which is a sheet-like, and let it be the thing of various sizes by means, such as decision. Moreover, you may pressurize with the means of a press etc. if needed to raise the density of positive-electrode plied timber.

[0067] (b) Especially the active material that constitutes the negative electrode made to counter a negative-electrode positive electrode does not limit the kind. Occlusion (deposit) and desorption are possible in reversible in magnesium, and what is necessary is just lower than the reaction potential of the magnesium multiple oxide from which the reaction potential serves as the above-mentioned positive active material. Reaction potential is fully low and it is desirable for metal magnesium and a Magnesium alloy to be mentioned and to use these metal magnesium and a Magnesium alloy as a negative-electrode active material with the magnesium rechargeable battery of this invention as matter which has sufficient reversible occlusion (deposit) and desorption ability. Specifically as a Magnesium alloy, an Mg-aluminum system alloy, a Mg-Zn system alloy, a Mg-Mn system alloy, etc. can be used.

[0068] What is necessary is to fabricate *****, such as metal magnesium, in the shape of a foil, and the configuration of a tabular, to consider as a negative electrode, to make it counter with the above-mentioned positive electrode, and just to constitute a cell, when using metal magnesium or a Magnesium alloy as a negative-electrode active material.

[0069] (c) The electrolytic-solution electrolytic solution is a liquid which contains the magnesium used as a carrier by the ionic state, and dissolves the magnesium salt used as a supporting electrolyte in a solvent. All of the drainage system electrolytic solution that used the nonaqueous electrolyte and water using the organic solvent for the solvent in the magnesium rechargeable battery of this invention can constitute a cell.

[0070] When considering as a nonaqueous electrolyte, it appears in the magnesium salt used as a supporting electrolyte to use Mg (BF₄)₂, Mg (PF₆)₂, Mg (ClO₄)₂, Mg (CF₃SO₃)₂, and Mg(AsF₆)₂ grade. Moreover, a non-proton system organic solvent can be used for an organic solvent. For example, the mixed solvent which consists of one sort, such as annular carbonate and chain-like carbonate, cyclic ester, cyclic ether, or the chain-like ether, or two sorts or more can be used. If ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, etc. consider as instantiation of chain-like carbonate and dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, etc. consider [a gamma butyrolactone a gamma valerolactone, etc. / a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran etc.] as instantiation of the chain-like ether as instantiation of cyclic ether as instantiation of annular carbonate, dimethoxyethane, an ethylene glycol wood ether, etc. are mentioned, respectively. Using any one sort in these things independently can also mix two or more sorts, and it can also be used. As for the supporting-electrolyte concentration in nonaqueous electrolyte, it is desirable to be referred to as 0.8-1.5M.

[0071] When considering as the drainage system electrolytic solution, Mg (OH)₂, MgCl₂, and Mg (NO₃)₂ grade can be used for the magnesium salt used as a supporting electrolyte. In the negative electrode which makes metal magnesium or a Magnesium alloy a negative-electrode active material, since it has the advantage that degradation (oxidization) of the negative electrode can be prevented, it is more desirable also in the above-mentioned supporting electrolyte to use Mg (OH)₂. Since it says that supporting-electrolyte concentration can make electric conductivity of the electrolytic solution high in the case of the drainage system electrolytic solution, it is desirable to consider as saturated concentration or the concentration near it.

[0072] The merit using a nonaqueous electrolyte is to be able to attain the cell voltage to which a magnesium rechargeable battery exceeds the decomposition potential of water, and serves as a magnesium rechargeable battery with high power density. When harnessing this merit is taken into consideration, in the magnesium rechargeable battery of this invention, it is desirable to use a nonaqueous electrolyte. what incidentally used the drainage system electrolytic solution in the case of the magnesium rechargeable battery which used the metal lithium for the negative electrode — about 1.1V- about 1.6 — what used the nonaqueous electrolyte to charge and discharge being possible among V — about 1.1V- about 3.0 — charge and discharge are possible

among V

[0073] The merit using the drainage system electrolytic solution is the safety. That is, since the organic solvent is not used, for example, even when the temperature of a magnesium rechargeable battery rises by causes, such as a surcharge, there is little danger, such as outbreak of fire. Therefore, if it is when it constitutes the magnesium rechargeable battery which thought safety as important, it is desirable to use a nonaqueous electrolyte in the magnesium rechargeable battery of this invention.

[0074] (d) The magnesium rechargeable battery of this inventions, such as other components, makes the above-mentioned positive electrode and the above-mentioned negative electrode counter, forms an electrode object, inserts this electrode object in a cell case with the electrolytic solution, and should just produce it. In case a positive electrode and a negative electrode are made to counter, separator is fastened among both. When separator separates a positive electrode and a negative electrode, and holds the electrolytic solution and it uses a nonaqueous electrolyte, as for the case of the drainage system electrolytic solution, using thin fine porous membranes, such as polyethylene and polypropylene, a nonwoven fabric, paper, etc. can use a nonwoven fabric, paper, etc.

[0075] Especially the magnesium rechargeable battery of this invention cannot limit the configuration, a size, etc., and can make them various things, such as cylindrical, a laminating type, a coin type, and a card type. A proper thing should just be used for a cell case according to the configuration of the cell which it is going to produce etc. You may be the thing of form that may prepare a positive-electrode external terminal and a negative-electrode external terminal in a cell case, and some cell cases serve both as a positive-electrode external terminal and a negative-electrode external terminal in it. Even if it is the case where which configuration, form, etc. are adopted, the above-mentioned electrode object is contained in a cell case, the between to a positive-electrode external terminal and a negative-electrode external terminal is electrically connected from a positive electrode and a negative electrode, respectively, the electrolytic solution is poured in, and a cell case is sealed, a fuel cell subsystem is isolated with the exterior, and a magnesium rechargeable battery is completed.

[0076] Some cell cases [at least] are formed by metal magnesium or the Magnesium alloy, and the magnesium rechargeable battery of this invention can also be carried out in the mode in which the portion of a cell case serves as a negative electrode, when adopting metal magnesium and a Magnesium alloy as a negative-electrode active material. If it is in a lithium secondary battery, since especially a metal lithium etc. is activity very much in the air containing moisture among air, the mode in which such a cell case serves as a negative electrode is accompanied by risk. On the other hand, even if it is the case where metal magnesium etc. constitutes a cell case from the magnesium rechargeable battery of this invention, since most metal magnesium etc. is inactive in air, it is safe. Therefore, the weight of a cell is mitigated and the magnesium rechargeable battery of this invention of a mode with which a cell case serves as a negative electrode turns into a magnesium rechargeable battery excellent in an energy density, power density, etc.

(4) Although the operation gestalt of the magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials of this invention, its manufacture method, and the magnesium rechargeable battery using it was explained above Do not pass over the operation gestalt mentioned above in 1 operation gestalt, but the magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials of this invention, its manufacture method, and the magnesium rechargeable battery using it It can carry out with the various gestalten which gave various change and improvement based on the knowledge of these contractors including the above-mentioned operation gestalt.

[0077]

[Example] The rechargeable battery was evaluated by manufacturing the magnesium multiple oxide of this invention based on the above-mentioned operation gestalt, producing the magnesium rechargeable battery of this invention based on the above-mentioned operation gestalt which used it for the positive active material, and performing a charge and discharge test to the rechargeable battery further. Moreover, the magnesium multiple oxide of this invention of

other kinds was also manufactured, and examination from various angles was performed. The experiment conducted on below is indicated.

(1) It manufactured by the method of the following which comes to contain the lithium multiple-oxide composition process which consists of a deposit process according to the above-mentioned operation gestalt, and a hydrothermal process to obtain the magnesium multiple oxide of the layer structure expressed with manufacture of an experiment 1(a) magnesium multiple oxide, and its analysis / observation empirical-formula $Mg_{0.5}Mn_{0.9}Al_{0.1}O_{2.0}$, and a magnesium multiple-oxide composition process.

[0078] At the deposit process, $Mn(NO_3)_2$ solution 27mL of the concentration of 1M and aluminum(NO_3)₃ solution 3mL of the concentration of 1M were mixed, 20LiOH/H₂O solution which mixed LiOH solution 150mL of the concentration of 1M and 30wt(s)% H₂O₂ solution 15mL to this mixed solution is mixed at a stretch, under the temperature of 25 degrees C, it was made to react for 10 minutes and precipitate was deposited. This precipitate has checked that it was the lithium multiple oxide expressed with empirical-formula $Li_{0.5}Mn_{0.9}Al_{0.1}O_{2.0} \cdot 0.45H_2O$ as a result of the component analysis.

[0079] Subsequently, this precipitate was put into the container lined of Teflon the whole mixed-water solution after reacting, and the hydrothermal process which ripens for 15 hours was performed under the temperature of 80 degrees C. Precipitate was rinsed, filtered and dried after the hydrothermal process. This obtained powder was a lithium multiple oxide expressed with empirical-formula $LiMn_{0.9}Al_{0.1}O_{2.0}$ from which the water of hydration was removed as a result of a component analysis.

[0080] The XRD pattern obtained in the scanning-electron-microscope (SEM) photograph of this lithium multiple oxide as a result of X-ray diffraction analysis by drawing 1 and the powder method using CuK alpha rays is shown in drawing 2, respectively. Incidentally, drawing 1 is a 200,000 times as many SEM photograph as this.

[0081] It could check that the obtained lithium multiple oxide was powder which consists of a crystal grain child of an abbreviation hexagon-head tabular, and the particle has checked that the diagonal length of a hexagon-head side was [about 70nm and thickness] about 5nm on an average on an average so that each photograph of drawing 1 might show. Moreover, it has checked that it was the stratified rock salt structure where the crystal structure of this lithium multiple oxide belongs to hexagonal system by analyzing the XRD pattern of drawing 2.

[0082] The magnesium multiple-oxide composition process was presented with the stratified rock salt structure lithium multiple oxide expressed with this empirical-formula $LiMn_{0.9}Al_{0.1}O_{2.0}$. Supply 2g of the above-mentioned lithium multiple oxide in $MgCl_2$ solution 200mL of the concentration of 5M, and it is made to distribute, and it is a room temperature (25 degrees C), and this synthetic process is made to stir for 10 hours, and performs the ion exchange. The magnesium multiple oxide obtained according to this synthetic process was what is expressed with empirical-formula $Mg_{0.5}Mn_{0.9}Al_{0.1}O_{2.0}$ as a result of the component analysis.

[0083] The XRD pattern obtained in the SEM photograph of this magnesium multiple oxide as a result of X-ray diffraction analysis by drawing 3 and the powder method using CuK alpha rays is shown in drawing 4, respectively. Incidentally, drawing 3 is a 200,000 times as many SEM photograph as this.

[0084] It could check that the obtained magnesium multiple oxide was powder which consists of a crystal grain child of an abbreviation hexagon-head tabular, and the particle has checked that the diagonal length of a hexagon-head side was [about 70nm and thickness] about 5nm on an average on an average so that each photograph of drawing 3 might show. As compared with the photograph of drawing 1 in which the lithium multiple oxide which is the precursor mentioned above is shown, it may be thought that the basic skeleton in the crystal structure is maintained so that clearly. By analyzing the XRD pattern of drawing 4, it has checked that the crystal structure of this magnesium multiple oxide was the layer structure belonging to hexagonal system. By comparing with the XRD pattern of a lithium multiple oxide shown in drawing 3 shows that the basic skeleton in the crystal structure is maintained.

[0085] In both XRD pattern of drawing 2, and XRD pattern of drawing 4, the diffraction peak by the field (003) of each multiple-oxide crystal exists near $2\theta = 18$ degree (an angle of

diffraction is set to theta it is the same as that of the following). As a result of analysis, the spacing d (003) of the field (003) of the lithium multiple oxide which is a precursor was 4.70Å, and the spacing d (003) of the field (003) of this magnesium multiple oxide was 4.75Å. therefore, the lithium multiple oxide of the lattice constant (-O layers of -O layer (Mg layer)-Mn layers of Li layers are 3 times of the repeated length) of c shaft orientations is 14.1Å — it receives and a magnesium multiple oxide becomes 14.3Å Li to which this exists in Li layer of a lithium multiple oxide — the ion exchange — ** — it is replacing high (the diameter of an atom — large) Mg atom, and it means that the magnesium multiple oxide of the layer structure by which -O layers of -O layer-Mn layers of Mg layers are repeated is compounded, maintaining a basic skeleton

[0086] (b) The magnesium rechargeable battery which used the production magnesium multiple oxide of a magnesium rechargeable battery for the positive active material was produced. A positive electrode in 70 weight sections of the above-mentioned magnesium multiple oxide which is expressed with empirical-formula $Mg_{0.5}Mn_{0.9}Al_{0.1}O_2$, and has the layer structure Carry out KETCHIEN black as electric conduction material, carry out 5 weight sections mixture of the Teflon as 25 weight sections and a binder, and positive-electrode plied timber is adjusted. The sheet with which pressing of this positive-electrode plied timber is carried out to the front face of an aluminum foil charge collector with a thickness of 22 micrometers, and the thickness of positive-electrode plied timber is set to 50 micrometers was produced, and, subsequently to the diameter ϕ of 15mm, the disk type thing which pierced this sheet was produced.

[0087] Metal magnesium was used for the negative electrode made to counter the above-mentioned positive electrode. Metal magnesium produced the thing with 0.1mm [in thickness], and a diameter [ϕ] of 15mm. The nonwoven fabric with a thickness of 100 micrometers was used for the separator fastened between the above-mentioned positive electrode and a negative electrode. After incorporating the above-mentioned positive electrode, a negative electrode, and separator and infiltrating the electrolytic solution, the magnesium rechargeable battery sealed this cell case in the coin type cell case (2016 type), and it was made to complete it. In addition, $Mg(OH)_2$ solution of the saturated concentration which is the drainage system electrolytic solution was used for the electrolytic solution.

[0088] (c) The charge and discharge test was performed to the evaluation above-mentioned magnesium rechargeable battery of a charge and discharge test and a magnesium rechargeable battery. A charge and discharge test shall repeat the charge-and-discharge cycle which charges by the constant current of current density 0.25 mA/cm² to charge final-voltage 1.6V, and subsequently discharges by the constant current of current density 0.25 mA/cm² to discharge-final-voltage 1.1V.

[0089] As a result of this charge and discharge test, the charge-and-discharge curve (curve which shows the relation between the voltage between cell terminals and the capacity per positive active material) of 1 cycle eye of the above-mentioned magnesium rechargeable battery and a two-cycle eye is shown in drawing 5. As this charge-and-discharge curve showed, charge capacity was [about 45 mAh/g and the service capacity of 1 cycle eye] about 55 mAh/g. It is thought that it originates in a certain structural change of the magnesium multiple oxide which is a positive active material although the reason which this capacity difference produced now is not clear. On the other hand, by the two-cycle eye, charge capacity and service capacity are about 45 mAh/g, and most capacity differences do not exist. Although not illustrated, capacity with 3 cycle eye [or subsequent ones] almost equivalent to a two-cycle eye is shown.

[0090] If it judges from this result, with the rechargeable battery which used the magnesium multiple oxide of this invention for the positive active material, a considerable capacity will be concluded, if the rechargeable battery in which charge and discharge are possible in reversible can be constituted. In addition, the magnesium rechargeable battery produced in this experiment is a rocking-chair type rechargeable battery completely new type which used magnesium as the carrier.

(2) A-two experiment experiment is related with the magnesium multiple oxide of the layer structure containing the water of hydration which carried out the ion exchange of the precursor of the stratified rock salt structure alkali-metal multiple oxide containing the water of hydration, and compounded it. This magnesium multiple oxide was manufactured by the method of the

following which comes to contain the sodium multiple-oxide composition process of performing the deposit process according to the above-mentioned operation gestalt, and not performing a hydrothermal process, and a magnesium multiple-oxide composition process, $20\text{NaOH}/\text{H}_2$

[0091] At the deposit process in a sodium multiple-oxide composition process, $20\text{NaOH}/\text{H}_2$ solution which mixed NaOH solution 150mL of the concentration of 1M and 30wt(s)% H_2O_2 solution 15mL is mixed at a stretch, under the temperature of 25 degrees C, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ solution 30mL of the concentration of 1M was made to react for 10 minutes, and precipitate was deposited in it. This precipitate has checked that it was the sodium multiple oxide expressed with empirical-formula $\text{Na}_0.3\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as a result of the component analysis.

[0092] Next, the magnesium multiple-oxide composition process was presented with the sodium multiple oxide obtained at the above-mentioned synthetic process. Supply 2g of the sodium multiple oxide in MgCl_2 solution 200mL of the concentration of 5M, and it is made to distribute, and it is a room temperature (25 degrees C), and this synthetic process is made to stir for 10 hours, and performs the ion exchange. The magnesium multiple oxide obtained according to this synthetic process was what is expressed with empirical-formula $\text{Mg}_{0.15}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as a result of the component analysis.

[0093] X-ray diffraction analysis by the powder method using CuK alpha rays was performed to the above-mentioned magnesium multiple oxide which is the above-mentioned sodium multiple oxide and end product which are a precursor. Each XRD pattern obtained as a result is shown drawing 6. The XRD pattern of the magnesium multiple oxide expressed in empirical-formula $\text{Mg}_{0.15}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as "Na type" in the XRD pattern of the sodium multiple oxide incidentally expressed with empirical-formula $\text{Na}_0.3\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ all over drawing 6 is marked as "Mg type", respectively. As a result of analyzing these XRD patterns, it can check that any crystal structure of a sodium multiple oxide and a magnesium multiple oxide is the layer structure, and it turns out that the basic skeleton in the crystal structure is maintained also according to the ion exchange.

[0094] However, in the XRD pattern of a sodium multiple oxide, the diffraction peak by the field (003) exists in $2\theta \approx 9^\circ$ by the XRD pattern of a magnesium multiple oxide to the diffraction peak by the field (003) existing in $2\theta \approx 12^\circ$. According to analysis, the spacing $d(003)$ of the field (003) of a sodium multiple oxide becomes about 7Å, and the spacing $d(003)$ of the field (003) of a magnesium multiple oxide becomes about 10Å. Therefore, the sum total thickness of four layers it is thin from -O layers of -O layer (Mg layer)-Mn layers of Na layers shows the bird clapper thickly according to the ion exchange.

[0095] This reason is explained using drawing 7. Drawing 7 (a) shows typically the crystal structure of the magnesium multiple oxide in which drawing 7 (b) includes the crystal structure of the sodium multiple oxide containing the water of hydration for the water of hydration, respectively. each drawing — setting — up and down — as — a truss — the layer indicated like structure is expressing the compound layer which consists of -O layers of O layer-Mn layers

[0096] As shown in drawing 7 (a) in the case of the sodium multiple oxide containing the water of hydration, one layer of layers in which the water of hydration and Na are intermingled exists between compound layers. On the other hand, in the case of the magnesium multiple oxide containing the water of hydration, as shown in drawing 7 (b), between compound layers, the water of hydration serves as a double layer, and exists, and it exists by the appearance in which the layer which consists of Mg between the layers of those water of hydration was inserted. The difference in this crystal structure originates in Mg of a hydrophilic property being more expensive compared with alkali metal. Therefore, it is theoretically considered to be right that c axial length in the crystal structure is extended by compounding the magnesium multiple oxide which carries out the ion exchange of Na of the sodium multiple oxide containing the water of hydration to Mg, and contains the water of hydration.

[0097] The transmission-electron-microscope (transverse electromagnetic) photograph of the above-mentioned magnesium multiple oxide containing the compound water of hydration is shown in drawing 8. According to this photograph, that this magnesium multiple oxide is the layer structure can check easily. The layer observed black in a photograph is a compound layer which consists of -O layers of O layer-Mn layers, and the layers observed white are the double

layer of the water of hydration, and a Mg layer which exists between them. The pitch (the repeat length of a compound layer) of a compound layer is about 10A, and this pitch serves as the spacing d of a field (003) theoretically (003). In the case of this magnesium multiple oxide, the value of the spacing d (003) acquired from the transverse-electromagnetic photograph and the value of the spacing d (003) acquired from the analysis result of the above-mentioned XRD pattern are carrying out abbreviation coincidence.

(3) It is the phenomenon confirmed by the experiment 3 experiment 2, and experimented and carried out using the phenomenon which the compound layer pitch of the magnesium multiple oxide containing the water of hydration compounded by carrying out the ion exchange of the alkali-metal multiple oxide containing the water of hydration elongates that it should investigate about the reaction time of the ion exchange in the magnesium multiple-oxide composition process of the manufacture method of this invention. Hereafter, this experiment is explained. [0098] First, it manufactured by the method of the following which comes to contain the lithium multiple-oxide composition process of performing the deposit process according to the above-mentioned operation form obtaining the magnesium multiple oxide of the layer structure expressed with an empirical formula Mg_xMnO_2 , and a magnesium multiple-oxide composition process.

[0099] At the deposit process, 20LiOH/H₂ solution which mixed LiOH solution 150mL of the concentration of 1M and 30wt(s)% H₂O₂ solution 15mL is mixed at a stretch, under the temperature of 25 degrees C, Mn(NO₃)₂ solution 30mL of the concentration of 1M was made to react for 10 minutes, and precipitate was deposited in it. Subsequently, the magnesium multiple-oxide composition process was presented with this lithium multiple oxide. Supply 2g of the above-mentioned lithium multiple oxide in MgCl₂ solution 200mL of the concentration of 5M, and it is made to distribute, and it is a room temperature (25 degrees C), and predetermined carries out reaction-time time stirring, and this synthetic process performs the ion exchange. In addition, four sorts of magnesium multiple oxides which make the above-mentioned predetermined reaction time 1 hour, 6 hours, 24 hours (for one day), or five days were manufactured.

[0100] X-ray diffraction analysis by the powder method using CuK alpha rays was performed to the above-mentioned lithium multiple oxide and the four above-mentioned sorts of magnesium multiple oxides. Each XRD pattern obtained as a result is shown drawing 9.

[0101] In the XRD pattern of a lithium multiple oxide hung up over a bottom in drawing 9, the diffraction peak by the field (003) exists in 2theta**9 degree to the diffraction peak by the field (003) existing in 2theta**12 degree by the XRD pattern of each magnesium multiple oxide from which the reaction time for the ion exchange differs. However, by the XRD pattern of the magnesium multiple oxide which performed the ion exchange of 1 hour carried to the 2nd step of lower shell, the diffraction peak is in the state of broadcloth and it turns out that the ion exchange is not completed completely. On the other hand, by the XRD pattern of the magnesium multiple oxide carried in the 3rd step, the 4th step, and the best stage, the quite sharp diffraction peak is acquired from under ion-exchange ***** of 6 hours or more, and it turns out that these magnesium multiple oxides are what has completed most ion exchanges.

[0102] From the result of this experiment, the reaction time of the ion exchange in the magnesium multiple-oxide composition process of this invention can check that it is desirable that it is 6 hours or more. In the magnesium multiple oxide and XRD pattern with which the magnesium multiple oxide which incidentally performed the ion exchange exceeding 6 hours performed the ion exchange of 6 hours, it is thought practically equal that there is almost no difference in the crystal structure.

[0103]

[Effect of the Invention] The magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active materials of this invention has the layer structure which the crystal structure mentioned above. Reversible occlusion and discharge of magnesium are possible for such a manager SHIUMU multiple oxide of this invention, and it serves as a good positive-active-material material which can constitute the rocking-chair type rechargeable battery which used magnesium as the carrier.

[0104] Moreover, the manufacture method of this invention which is the manufacture method of the above-mentioned magnesium multiple oxide compounds the alkali-metal multiple oxide of the layer structure as a precursor, and compounds the magnesium multiple oxide of the layer structure by carrying out the ion exchange of this. Since such a process is very simple, the manufacture method of this invention turns into the simple and cheap manufacture method. Furthermore, the magnesium rechargeable battery of this invention realizes the rocking-chair type rechargeable battery completely new type which used magnesium as the carrier, using the magnesium multiple oxide of the above-mentioned this invention as a positive active material.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In experiment 1, the SEM photograph of the lithium multiple oxide compounded as a precursor is shown.

[Drawing 2] In experiment 1, the XRD pattern obtained by the X-ray diffraction analysis performed to the lithium multiple oxide compounded as a precursor is shown.

[Drawing 3] In experiment 1, the SEM photograph of the manufactured magnesium multiple oxide is shown.

[Drawing 4] In experiment 1, the XRD pattern obtained by the X-ray diffraction analysis performed to the manufactured magnesium multiple oxide is shown.

[Drawing 5] In experiment 1, the charge-and-discharge curve of 1 cycle eye of the produced magnesium rechargeable battery and a two-cycle eye is shown.

[Drawing 6] In experiment 2, each XRD pattern obtained by the X-ray diffraction analysis performed to the magnesium multiple oxide containing the sodium multiple oxide containing the water of hydration compounded as a precursor and the manufactured water of hydration is shown.

[Drawing 7] The crystal structure of the magnesium multiple oxide containing the crystal structure and the water of hydration containing the water of hydration of a sodium multiple oxide is shown typically, respectively.

[Drawing 8] In experiment 2, the transverse-electromagnetic photograph of the magnesium multiple oxide containing the manufactured water of hydration is shown.

[Drawing 9] the X-ray diffraction analysis performed to each magnesium multiple oxide which the reaction time for the ion exchange was changed and was manufactured in the experiment 3 — each obtained XRD pattern is shown

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

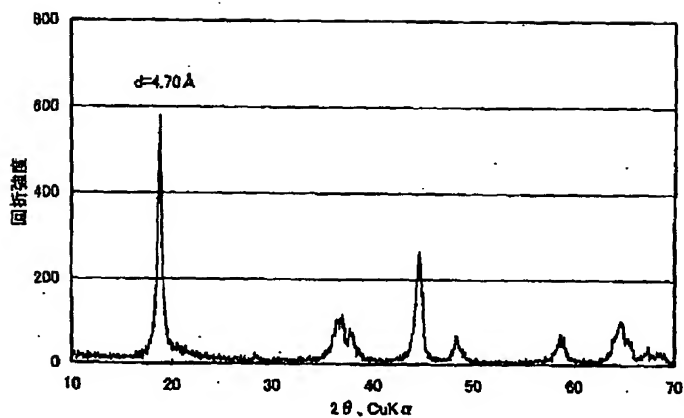
[Drawing 1]



[Drawing 3]

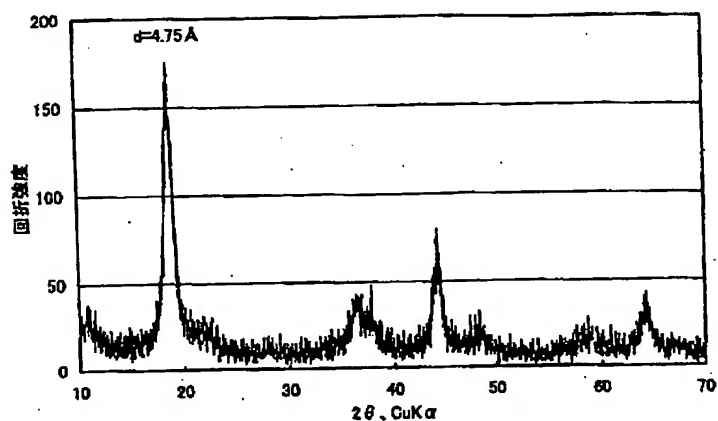


[Drawing 2]

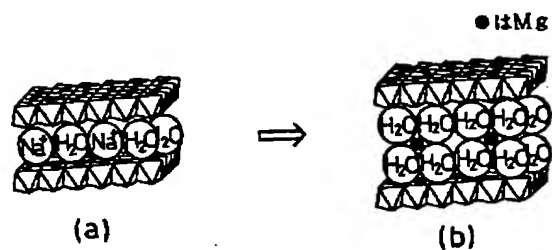


BEST AVAILABLE COPY

[Drawing 4]



[Drawing 7]

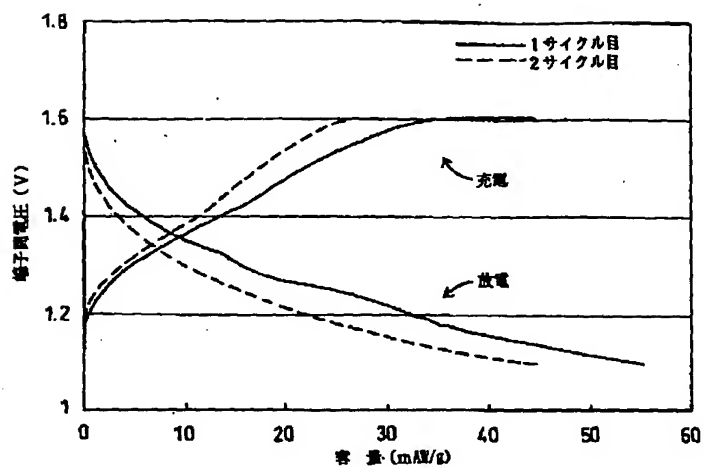


[Drawing 8]

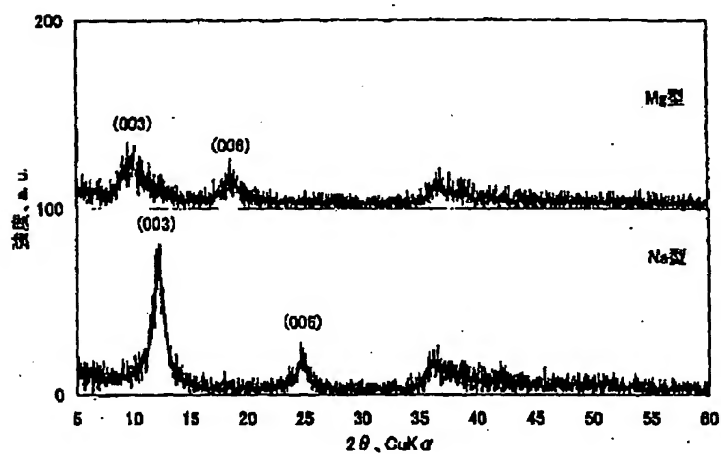


[Drawing 5]

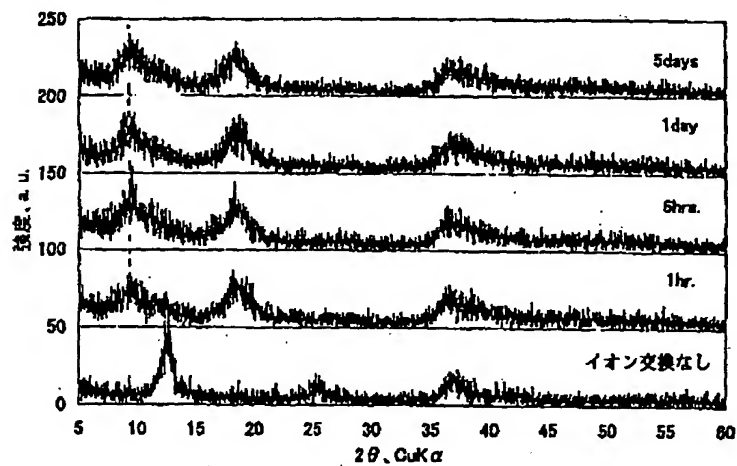
BEST AVAILABLE COPY



[Drawing 6]



[Drawing 9]



BEST AVAILABLE COPY

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-25555

(P2002-25555A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマート* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 0 2
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	4 G 0 4 8
	49/00	49/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	A 5 H 0 5 0
10/36		10/36	Z
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-204205(P2000-204205)

(22) 出願日 平成12年7月5日(2000.7.5)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 青木 良文

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法およびそれを用いた
マグネシウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 マグネシウムを可逆的に吸蔵・脱離可能な活物質材料を提供し、またその活物質材料の製造方法を提供する。マグネシウムをキャリアとした新しいタイプのロッキングチェア型マグネシウム二次電池を提供する。

【解決手段】 その活物質材料は、組成式 $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$ または $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2 \cdot nH_2O$ ($M1$ は Mn 、 Fe から選ばれる少なくとも1種; $M2$ は前記 $M1$ を除く遷移金属、 Al から選ばれる少なくとも1種) で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム複合酸化物であり、前駆体である $AzM1_{1-y}M2_yO_2$ または $AzM1_{1-y}M2_yO_2 \cdot nH_2O$ (A はアルカリ金属) を合成した後、それらを Mg 塩水溶液中でイオン交換して合成する。その活物質材料を正極活物質に用いて二次電池を構成する。

図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式 $M_g \times M_{1-y} M_{2y} O_2$ または $M_g \times M_{1-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2 O$ (M_1 は Mn 、 Fe から選ばれる少なくとも 1 種; M_2 は前記 M_1 を除く遷移金属、 A_1 から選ばれる少なくとも 1 種; $0 < x \leq 0.5$; $0 \leq y < 0.4$; n は $0.4 \sim 0.6$) で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項 2】 前記 M_1 は Mn であり、組成式 $M_g \times M_{1-y} M_{2y} O_2$ または $M_g \times M_{1-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2 O$ で表される請求項 1 に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項 3】 前記 M_2 は Al であり、組成式 $M_g \times M_{1-y} A_{1-y} O_2$ または $M_g \times M_{1-y} A_{1-y} O_2 \cdot n H_2 O$ ($y > 0$) で表される請求項 1 に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項 4】 水和水を含まず、組成式 $M_g \times M_{1-y} M_{2y} O_2$ で表される請求項 1 に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項 5】 組成式 $M_g \times M_{1-y} M_{2y} O_2$ または $M_g \times M_{1-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2 O$ (M_1 は Mn 、 Fe から選ばれる少なくとも 1 種; M_2 は前記 M_1 を除く遷移金属、 A_1 から選ばれる少なくとも 1 種; $0 < x \leq 0.5$; $0 \leq y < 0.4$; n は $0.4 \sim 0.6$) で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法であって、組成式 $A_z M_{1-y} M_{2y} O_2$ または $A_z M_{1-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2 O$ (A はアルカリ金属から選ばれる少なくとも 1 種; $0 < z \leq 1$) で表され、結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成するアルカリ金属複合酸化物合成工程と、

前記アルカリ金属複合酸化物を Mg 塩水溶液中でイオン交換して、前記マグネシウム複合酸化物を合成するマグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなるマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法。

【請求項 6】 前記アルカリ金属複合酸化物合成工程は、前記 M_1 を陽イオンとする塩を水に溶解した M_1 塩水溶液と、必要に応じて混合する M_2 を陽イオンとする塩を水に溶解した M_2 塩水溶液と、 AOH を $H_2 O_2$ 水溶液に溶解したアルカリ金属水酸化物 $H_2 O_2$ 水溶液とを混合して混合溶液とし、該混合溶液中に組成式 $A_z M_{1-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2 O$ で表される前記アルカリ金属複合酸化物を析出させる析出工程を含んでなる請求項 5 に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法。

【請求項 7】 組成式 $M_g \times M_{1-y} M_{2y} O_2$ で表される前記マグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法であって、

前記アルカリ金属複合酸化物合成工程は、前記析出工程後、析出した前記組成式 $A_z M_{1-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2 O$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を析出後の前記混合溶液中において $70^\circ C$ 以上の温度で熟成させ、組成式 $A_z M_{1-y} M_{2y} O_2$ で表される前記アルカリ金属複合酸化物を生成する水熱工程を含んでなる請求項 6 に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法。

【請求項 8】 組成式 $M_g \times M_{1-y} M_{2y} O_2$ または $M_g \times M_{1-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2 O$ (M_1 は Mn 、 Fe から選ばれる少なくとも 1 種; M_2 は前記 M_1 を除く遷移金属、 A_1 から選ばれる少なくとも 1 種; $0 < x \leq 0.5$; $0 \leq y < 0.4$; n は $0.4 \sim 0.6$) で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム複合酸化物を、正極活物質として用いたマグネシウム二次電池。

【請求項 9】 支持塩となるマグネシウム塩を水に溶解した水系電解液を含んで構成される請求項 8 に記載のマグネシウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、マグネシウムをキャリアとするロッキングチェア型のマグネシウム二次電池を構成することのできる正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法、およびそれを正極活物質として構成されるロッキングチェア型のマグネシウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。このリチウム二次電池は、一般に、正極活物質に $LiCoO_2$ リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、負極活物質に金属リチウム、炭素材料等を用いた負極と、リチウム塩を支持塩としてこれを有機溶媒に溶解した電解液とから構成されており、充電時には正極から脱離したリチウムが負極に吸蔵され、逆に放電時には負極から脱離したリチウムが正極に吸蔵されるという電池反応を繰り返す二次電池である。つまり、リチウムをキャリアとするロッキングチェア型の二次電池である。

【0003】 このリチウム二次電池は、負極活物質として用いる金属リチウムあるいは炭素材料はリチウムとの反応電位が低く、また、電解液に非水系の電解液を利用していることから、作動電圧が高く、高エネルギー密度であるという利点を有し、小型携帯機器用電源として、その用途を急速に拡大している。

【0004】 しかし、リチウム二次電池のキャリアとなるリチウムは極めて活性であり、例えば空気中で水分と反応して燃焼するといった危険性がある。このことは、リチウム二次電池の製造工程において、水分のないドラ

イな環境といった充分な配慮を必要とし、製造コストの増大にもつながっている。そこで、キャリアとなる物質を変更した新しいタイプのロッキングチェア型二次電池が待ち望まれている。

【0005】本発明者は、リチウムに代え、マグネシウムをキャリアとしたロッキングチェア型二次電池を模索した。これまで、マグネシウムを用いた電池は、例えば特開平5-225978号公報に示すように、放電のみが可能な一次電池しか存在していない。この理由は、マグネシウムを可逆的に吸蔵・脱離可能な良好な正極活物質が見出されていないためである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、鋭意研究、度重なる実験の結果、一部のマグネシウム複合酸化物がマグネシウムを吸蔵・脱離可能な正極活物質となり得るとの知見を得た。本発明は、この知見に基づくものであり、マグネシウムをキャリアとした新しい着想のロッキングチェア型二次電池を構成することができる正極活物質材料を提供することを課題とし、また、その簡便な製造方法を提供することを課題とし、さらに、この正極活物質材料を用いて構成したマグネシウム二次電池を提供することを課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】(1)本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物は、組成式 $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_2$ または $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_2 \cdot nH_2O$ ($M1$ は Mn 、 Fe から選ばれる少なくとも1種； $M2$ は前記 $M1$ を除く遷移金属、 Al から選ばれる少なくとも1種； $0 < x \leq 0.5$ ； $0 \leq y < 0.4$ ； n は $0: 4 \sim 0.6$)で表され、結晶構造が層状構造を有することを特徴とする。

【0008】このマグネシウム複合酸化物は、例えばリチウム二次電池用正極活物質として用いられている $LiCoO_2$ の結晶構造である層状岩塩構造と類似の結晶構造を有する。層状岩塩構造 $LiCoO_2$ は、六方晶系の結晶構造であり、この結晶構造は、リチウム原子からなる層(Li 層)－酸素原子からなる層(O 層)－コバルト原子からなる層(Co 層)－酸素原子からなる層(O 層)の順に各層が繰り返し積層された結晶構造である。本発明のマグネシウム複合酸化物は、マグネシウム原子からなる層(Mg 層)－ O 層－ $M1$ 原子からなる($M2$ が存在する場合は $M2$ 原子を含む、以下同様)層($M1$ 層)－ O 層の順に各層が繰り返し積層された結晶構造となっており、 Co 層が $M1$ 層に対応し、あたかも Li 層が Mg 層に置き換わった結晶構造となっている。なお、水和水を含む場合、 O 層－ $M1$ 層－ O 層の3層を複合層と呼ぶ場合において、複合層と複合層との層間に二重の層を形成して存在し、その水和水の層間にマグネシウム層が位置する構造となる。

【0009】このような結晶構造を有する本発明のマグ

ネシウム複合酸化物では、その Mg 層に存在するマグネシウム原子がイオンとなって脱離し、逆に、マグネシウムイオンが Mg 層のサイトに吸蔵されるといった可逆的反応が容易に実現される。したがって、本発明のマグネシウム複合酸化物は、マグネシウムをキャリアとしたロッキングチェア型の二次電池を構成することのできる良好な正極活物質材料となる。

(2)本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を製造するための製造方法であって、組成式 $AzMl_{1-y}M2_yO_2$ または $AzMl_{1-y}M2_yO_2 \cdot nH_2O$ (A はアルカリ金属から選ばれる少なくとも1種； $0 < z \leq 1$)で表され、結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成するアルカリ金属複合酸化物合成工程と、そのアルカリ金属複合酸化物を Mg 塩水溶液中でイオン交換して、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を合成するマグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなることを特徴とする。

【0010】上記本発明のマグネシウム複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではないが、上記本発明の製造方法によって製造することができる。つまり、本発明の製造方法は、まず最初に上述した六方晶系の層状岩塩構造を有する $AzMl_{1-y}M2_yO_2$ または $AzMl_{1-y}M2_yO_2 \cdot nH_2O$ を合成した後、この $AzMl_{1-y}M2_yO_2$ または $AzMl_{1-y}M2_yO_2 \cdot nH_2O$ のアルカリ金属層(A 層)に存在するアルカリ金属をマグネシウムとイオン交換することで、 Mg 層－ O 層－ $M1$ 層－ O 層の順に各層が繰り返し積層された上述の結晶構造を有する本発明のマグネシウム複合酸化物を製造する方法である。 Mg 塩水溶液中でのイオン交換は極めて簡便なプロセスであることから、本発明の製造方法は、簡便かつ安価な製造方法となる。

(3)本発明のマグネシウム二次電池は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質として用いることを特徴とする。上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質として用いることで、マグネシウムをキャリアとした新しいタイプのロッキングチェア型二次電池を実現するものである。

【0011】リチウム二次電池が極めて活性なリチウムをキャリアとするのと異なり、本発明のマグネシウム二次電池ではキャリアをマグネシウムとすることから、二次電池の製造工程において水分のないドライな環境を必要とせず、製造コスト面および製造時における安全面において優れた二次電池となる。

【0012】また、本発明のマグネシウム二次電池では、負極活物質に金属マグネシウム、マグネシウム合金等を用いることができる。そのため、リチウム二次電池では実現できなかった負極と電池ケースの一体化、つまり、負極活物質となるマグネシウム等にて電池ケースを作製することができ、かなりの軽量化を図ることができ

るというメリットを有する。

【0013】さらにまた、リチウム二次電池においてはリチウム塩を有機溶媒に溶解した非水系電解液を使用しなければならなかったが、本発明のマグネシウム二次電池では、支持塩としてのマグネシウム塩を水に溶解した水系電解液をも使用できる。したがって、この場合、不燃性の構成要素によって二次電池が構成できることから、本発明のマグネシウム二次電池は安全性に優れた二次電池となる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、それを製造するための本発明の製造方法、それを正極活物質に用いた本発明のマグネシウム二次電池のそれぞれの実施形態について詳しく説明する。

(1) マグネシウム複合酸化物

(a) 組成

本発明のマグネシウム複合酸化物は、水和水を含まない場合、その組成を $Mg_xMn_{1-y}M_2yO_2$ ($M1$ は Mn 、 Fe から選ばれる少なくとも1種； $M2$ は前記 $M1$ を除く遷移金属、 Al から選ばれる少なくとも1種； $0 < x \leq 0.5$ ； $0 \leq y < 0.4$)とする。また、本発明のマグネシウム複合酸化物は水和水（層間水）を含むものでもよく、その場合 $Mg_xMn_{1-y}M_2yO_2 \cdot nH_2O$ (n は $0.4 \sim 0.6$)という組成式となる。

【0015】具体的に組成式 $Mg_xMn_{1-y}M_2yO_2$ には、中心金属 $M1$ のサイトを他元素で置換せず、かつ、中心金属 $M1$ を Mn とする Mg_xMnO_2 、 Fe とする Mg_xFeO_2 、 Mn および Fe の両者を $a : 1-a$ の比とする $Mg_xMn_aFe_{1-a}O_2$ ($0 < a < 1$)が含まれる。また、中心金属 $M1$ のサイトの一部を $M2$ で置換した $Mg_xMn_{1-y}M_2yO_2$ ($y > 0$)も含まれ、この場合 $M2$ は $M1$ を除く遷移金属および Al から選ばれる1種単独で置換するものでもよく、2種以上で置換するものであってもよい。

【0016】中心金属となる $M1$ には、 Mn および Fe を選択できるが、 Mn には、 Fe と比較して3価が安定であり、結晶性が良好なつまり安定化した層状構造を有するマグネシウム複合酸化物を得ることができるという利点があることから、この利点を考慮する場合、 $M1$ を Mn とすることが望ましい。また、 Fe には、資源量が多く安価であるという利点があることから、この利点を考慮する場合、 $M1$ を Fe とすることが望ましい。

【0017】中心金属 $M1$ のサイトの一部を置換する $M2$ は、マグネシウム複合酸化物の結晶構造を安定化する機能を果たし、 Al および $M1$ を除く遷移金属から選ばれる少なくとも1種であるが、具体的には、 Al 、 Co 、 Ni 等を選択できる。 Co 、 Ni には層状構造を安定化するという利点があることから、この利点を考慮する場合、 $M2$ を Co 、 Ni のうちの少なくとも1種とするこ

とが望ましい。また、 Al には3価で安定である、固容量が大きいという利点があることから、この利点を考慮する場合、 $M2$ を Al とすることが望ましい。

【0018】マグネシウム複合酸化物中の Mg の存在割合、つまり $Mg_xMn_{1-y}M_2yO_2$ における x の値は、 $0 < x \leq 0.5$ となる。 $x = 0$ 、 $x > 0.5$ となる組成は理論上考えられない。二次電池中において正極活物質として機能する場合、その充電状態によって x の値は変化する。正極活物質としてより良好な機能を果たすためには、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ であることがより望ましい。

【0019】中心金属の $M2$ での置換割合、つまり $Mg_xMn_{1-y}M_2yO_2$ における y の値は、 $y < 0.4$ とする。 $y \geq 0.4$ の場合は、中心金属である $M1$ が層間に位置するランダム構造となりやすく、後述する Mg 層- O 層- $M1$ 層- O 層という層状構造の周期性がなくなり、正極活物質としての性能が低下するからである。なお、より良好な特性の正極活物質とするには、 $y \leq 0.2$ とするのが望ましい。

【0020】なお、本発明のマグネシウム複合酸化物では、その製造工程において、不可避免的に結晶中に若干の不純物が侵入する場合もある。したがって、本発明のマグネシウム複合酸化物を表す組成式 $Mg_xMn_{1-y}M_2yO_2$ または $Mg_xMn_{1-y}M_2yO_2 \cdot nH_2O$ は、このような不可避免の不純物を含むことを排除するものではない。同様に、本明細書中に記載されている種々の組成式についても、不可避免の不純物を含むことを排除するものではない。

【0021】(b) 結晶構造

本発明のマグネシウム複合酸化物は、その結晶構造を層状構造とする。ここでいう層状構造とは、六方晶系に属する層状構造で、いわゆるパーネサイト型の結晶構造を意味する。同じ原子あるいは同種の原子が1つの層を形成し、この層が規則正しく積層された結晶構造を有する。それぞれの層は、マグネシウム原子からなる Mg 層、中心金属である $M1$ ($M2$ が存在する場合は $M2$ も含む)原子からなる $M1$ 層、酸素原子からなる O 層であり、それらが Mg 層- O 層- $M1$ 層- O 層の順にくり返し積層されている。

【0022】リチウム二次電池の正極活物質として一般的な組成式 $LiCoO_2$ で表されるリチウムコバルト複合酸化物は、規則配列層状岩塩構造と呼ばれる六方晶系の結晶構造を有しており、上述したように、 Li 層- O 層-中心金属層 (Co 層)- O 層の順にくり返し積層されている。本発明のマグネシウム複合酸化物の結晶構造は、言い換えれば、この層状岩塩構造において Li 層が Mg 層に置き換わった結晶構造を有する。ただし、リチウムは1価であり、マグネシウムは2価であるため、 Mg 層に位置するマグネシウム原子の最大数は、 Li 層に位置するリチウム原子の最大数の $1/2$ となる。

【0023】本発明のマグネシウム複合酸化物が水和水

を含むものである場合、その水和水は、後に詳しく説明する図7(b)に示すように、O層-M1層-O層という3層を複合層と呼ぶ場合において、複合層と複合層との層間に二重の層を形成して存在し、その水和水の層間にMg層が位置する構造となる。

【0024】本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質として用いた場合、充電によって、マグネシウム原子はMg層内を移動し、結晶端部から結晶外にイオンとなって離脱する。また放電時には、マグネシウムイオンが結晶端部から挿入し、Mg層内を移動して所定のサイトに吸蔵される。言い換えれば、リチウム二次電池の正極活物質である上記リチウムコバルト複合酸化物の機能と同じ機能であり、キャリアとなる原子が、リチウムからマグネシウムに置き換っただけの違いである。このような機能を果たすことで、本発明のマグネシウム複合酸化物は、全く新しいロッキングチェア型マグネシウム二次電池を構成できる正極活物質材料となる。

【0025】(c) 水和水の有無

上述したように、本発明のマグネシウム複合酸化物は、水和水を含む組成式 $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_2 \cdot nH_2O$ で表されるものであってもよく、また、水和水を含まない組成式 $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_2$ で表されるものであってもよい。ただし、水和水を含まないものの方が結晶性が高く、結晶構造が強固であるといえる。したがって、マグネシウムの吸蔵・脱離に伴う結晶構造の崩壊という現象を考慮すれば、充放電に伴うサイクル劣化少ないマグネシウム二次電池を構成できるという点で、水和水を含まない組成式 $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_2$ で表されるものであることがより望ましい。

【0026】後にマグネシウム二次電池の構成の項で詳しく説明するが、非水系電解液を構成要素とするマグネシウム二次電池の場合は、電解液の溶媒として水を用いていないことから、充放電を繰り返しても正極活物質となるマグネシウム複合酸化物内に水和水が取り込まれることがない。したがって、そのことを考慮すれば、非水系電解液を用いたマグネシウム二次電池の場合は、特に、水和水を含まない組成式 $Mg_xMl_{1-y}M2_yO_2$ で表されるものが望ましい。

(2) マグネシウム複合酸化物の製造方法

上記本発明のマグネシウム複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではない。ただし、以下に説明する本発明の製造方法によれば簡便に製造することが可能である。その本発明の製造方法は、前駆体となるアルカリ金属複合酸化物を合成するアルカリ金属複合酸化物合成工程と、そのアルカリ金属複合酸化物から最終生成物であるマグネシウム複合酸化物を合成するマグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる。

【0027】(a) アルカリ金属複合酸化物合成工程
アルカリ金属複合酸化物合成工程は、組成式 $A_zMl_{1-y}M2_yO_2$ または $A_zMl_{1-y}M2_yO_2 \cdot nH_2O$ (Aはアルカ

リ金属から選ばれる少なくとも1種; M1はMn、Feから選ばれる少なくとも1種; M2は前記M1を除く遷移金属、A1から選ばれる少なくとも1種; $0 < x \leq 0.5$; $0 \leq y < 0.4$; $0 < z \leq 1$; nは0.4~0.6)で表され、結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成する工程である。この工程では、マグネシウム複合酸化物の前駆体となる六方晶系の層状岩塩構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成する。このアルカリ金属複合酸化物合成工程における合成方法は、特に限定するものでなく、種々の方法にて合成することが可能である。以下に、その例として、2つの合成方法によるそれぞれのアルカリ金属複合酸化物合成工程について説明する。

【0028】(i) 第一のアルカリ金属複合酸化物合成工程

上記アルカリ金属複合酸化物合成工程として、次の態様の工程を採用することができる。その工程は、M1を陽イオンとする塩を水に溶解したM1塩水溶液と、必要に応じて混合するM2を陽イオンとする塩を水に溶解したM2塩水溶液と、 AOH を H_2O_2 水溶液に溶解したアルカリ金属水酸化物 H_2O_2 水溶液とを混合して混合溶液とし、該混合溶液中に組成式 $A_zMl_{1-y}M2_yO_2 \cdot nH_2O$ で表され結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を析出させる析出工程を含んだ合成工程である。

【0029】上記析出工程において、M1源となるM1を陽イオンとする塩は、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等を用いることができる。具体的には、M1をMnとする場合には、硝酸マンガン、硫酸マンガン、酢酸マンガン等を、M1をFeとする場合には、硝酸鉄、硫酸鉄、酢酸鉄等を、M1をMnおよびFeとする場合には、それらを混合して用いればよい。なお、M1をMnおよびFeとする場合、Mn塩とFe塩とは生成するアルカリ金属複合酸化物におけるMnとFeとの組成割合に応じた割合で混合すればよい。

【0030】M1のサイトの一部をM2で置換する場合、M2を陽イオンとする塩を水に溶解させたM2塩水溶液を混合する。その場合、M1源となるM1を陽イオンとする塩と同様に、M2源となるM2を陽イオンとする塩も、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等を用いることができる。

【0031】上記M1を陽イオンとする塩および上記M2を陽イオンとする塩のいずれの塩も、硝酸塩であることがより望ましい。硝酸塩を用いた場合は、中和反応によって望ましい強酸であると同時に、生成物中にイオンが残留しないという利点があるからである。

【0032】M1のサイトの一部をM2で置換する場合、M1塩水溶液とM2塩水溶液との混合比は、M1とM2とのモル比が、得ようとするアルカリ金属複合酸化物の組成 $A_zMl_{1-y}M2_yO_2 \cdot nH_2O$ に応じて、 $1-y:y$ となるように混合すればよい。また、M1塩水溶液およびM2

塩水溶液の濃度は、0.2～5Mであるのが望ましい。これは、0.2M未満の場合は析出量が少なく、また、5Mを超える場合には、酸素の発生が多くなり危険を伴う可能性があるからである。

【0033】アルカリ金属源としては、アルカリ金属水酸化物AOHを用いる。そしてAOHを溶解させる溶媒としてH₂O₂水溶液を用いるのは、水溶性のM¹⁺²を不溶性のM¹⁺³に酸化させるためである。このH₂O₂水溶液の濃度は、反応の安全性を考え、AOHを溶解してアルカリ金属水酸化物H₂O₂水溶液とした結果において1～10wt%となるような濃度とすることが望ましい。またH₂O₂水溶液に溶解させるAOHの濃度は、均一な反応を行うために、0.2～5Mであることが望ましい。

【0034】アルカリ金属複合酸化物合成工程においては、結晶性が良好でアルカリ金属含有量の多い材料を得ることができるという点を考慮すれば、アルカリ金属をLiとする組成式Li_zM_{1-y}M_{2y}O₂またはLi_zM_{1-y}M_{2y}O₂・nH₂Oで表されるリチウム複合酸化物を合成することが望ましい。その場合、本析出工程において、アルカリ金属水酸化物にはLiOHを用い、Li_zM_{1-y}M_{2y}O₂・nH₂Oで表されるリチウム複合酸化物を析出させればよい。また、アルカリ含有量は若干少なくなるが安価であるという利点を考慮する場合においては、アルカリ金属をNaとする組成式Na_zM_{1-y}M_{2y}O₂またはNa_zM_{1-y}M_{2y}O₂・nH₂Oで表されるナトリウム複合酸化物を合成することが望ましい。この場合はアルカリ金属水酸化物にはNaOHを用い、Na_zM_{1-y}M_{2y}O₂・nH₂Oで表されるリチウム複合酸化物を析出させればよい。

【0035】本析出工程におけるM1塩水溶液およびM2塩水溶液とアルカリ金属水酸化物H₂O₂水溶液との混合割合は、得ようとするアルカリ金属複合酸化物の組成A_zM_{1-y}M_{2y}O₂・nH₂Oに応じて変更する。ただし、(M1+M2) : Aがモル比で1 : 3～1 : 10の割合となるように混合させることが望ましい。1 : 3を超えて上記好適範囲を外れる場合は、MnO₂の副相が生成される場合があり、また、1 : 10を超えて上記好適範囲を外れる場合には、Mnの一部が4価まで酸化され、Li₂MnO₃が副生する可能性があるからである。なお、結晶性が良好で、単一相のものを得やすいという点を考慮すれば、(M1+M2) : Aがモル比で1 : 5程度となるように混合することがより望ましい。ちなみに、上記好適範囲の混合割合で混合する場合において、アルカリ金属AをLiとするときには概ね0.4 ≤ z ≤ 0.7となるリチウム複合酸化物が、アルカリ金属AをNaとするときには概ね0.2 ≤ z ≤ 0.4となるナトリウム複合酸化物が析出する。

【0036】本析出工程では、M1塩水溶液と、必要に応じて混合するM2塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物

H₂O₂水溶液とを均一に混合することによって行う。混合の方法は特に限定するものではない。混合の均一性を確保するために、混合は攪拌しながら行うことが望ましい。攪拌の方法は特に限定されるものではなく、通常の溶液を攪拌させる公知の方法に従えばよい。析出反応を生じさせるための反応温度は、発熱反応を伴うという理由から、10～30℃で行うのが望ましい。また、その反応は1～30分間行えばよく、比較的迅速な工程となる。

【0037】M1のサイトの一部をM2で置換したアルカリ金属複合酸化物を合成する場合、M1塩水溶液、M2塩水溶液、アルカリ金属水酸化物H₂O₂水溶液の3つの水溶液を一度に混合する態様だけでなく、M1塩およびM2塩を溶解させた水溶液を予め調製し、この水溶液とアルカリ金属水酸化物H₂O₂水溶液とを混合する態様あってもよい。したがって、本析出工程における溶液の混合は、この態様のものをも含むことを意味する。

【0038】本析出工程において析出したアルカリ金属複合酸化物は、上記混合溶液中に沈殿物として得られる。したがって、最終生成物として水和水を含む組成式M_gxM_{1-y}M_{2y}O₂・nH₂Oを製造しようとする場合は、沈殿物として得られたA_zM_{1-y}M_{2y}O₂・nH₂Oで表されるアルカリ金属複合酸化物を、水洗、濾過、必要に応じ乾燥して、次工程であるマグネシウム複合酸化物合成工程に供すればよい。

【0039】上記析出工程において析出したアルカリ金属複合酸化物は、実際には、組成式A_zM_{1-y}M_{2y}O₂・nH₂O (nは0.4～0.6)で表され、水和水を含んでいる。水和水を含まない組成式A_zM_{1-y}M_{2y}O₂で表されるアルカリ金属複合酸化物を合成する場合、アルカリ金属複合酸化物合成工程は、上記析出工程後、析出後の混合溶液中において70℃以上の温度で熟成させる水熱工程を含んでなる工程とすることが望ましい。つまり、析出後、そのまま所定範囲の温度に保持するといういわゆるエージングを行えばよい。

【0040】保持する温度つまり熟成温度を70℃以上とするのは、70℃未満の場合は、熟成反応が進行しないからである。なお、熟成温度が120℃を超える場合には、組成式A₂MnO₃で表されるアルカリ金属複合酸化物等が副生する。したがって、層状構造の略単一相からなるアルカリ金属複合酸化物を合成するという意味において、熟成温度は120℃以下であることが望ましい。

【0041】熟成させる時間は、熟成温度等の条件によって異なるものとなるが、熟成反応が完全に終了し得る時間であればよく、通常、6時間以上行えばよい。反応終了後も熟成を行うことは、アルカリ金属複合酸化物合成工程全体を引き延ばすことにつながるため、できるだけ短い時間とするのが望ましい。

【0042】熟成は、具体的には、例えば、所定の容器

に上記析出工程を経た混合溶液を入れ、所定温度で所定時間保持すればよく、その後、水冷することによりあるいはその容器内で徐冷することにより、室温付近にまで降温させてから取り出すようにして行うことができる。ただし、熟成温度が100℃付近あるいは100℃以上となると混合溶液自体の蒸発が問題となるため、この溶液の蒸発を防止すべく、100℃付近では還流器等によって、100℃以上となる場合はオートクレーブ容器等によって加圧下で行う必要がある。より簡便な装置で熟成工程を行うといった観点からすれば、熟成温度は70℃以上90℃以下の範囲とするのが望ましい。

【0043】本水熱工程において得られたアルカリ金属複合酸化物は、水和水が除去された組成式 $A_z M_{1-y} M_2 O_2$ で表されるものであると同時に、その結晶性が高められている。なお、組成式中の z の値も変化する。具体的な z の値の変化の一例を示せば、上記析出工程で得られた水和水を含むアルカリ金属複合酸化物の組成式中の z の値が $0.3 \leq z \leq 0.7$ である場合、熟成温度80℃、熟成時間12時間の条件で行う本水熱工程を経たアルカリ金属複合酸化物では、大凡 $z \geq 0.9$ となる。なお、条件によっては、上記M1層中にアルカリ金属Aの原子が侵入する場合もある。その場合は、 z の値が若干ではあるが1を超え得る。このような場合については、1を超える量に相当するアルカリ金属Aは、前述した不可避の不純物となるものと考えられ、また、そのように解釈する。

【0044】本水熱工程においても、水和水を含まないアルカリ金属複合酸化物は沈殿物として得られる。したがって、水洗、濾過、必要に応じ乾燥して、次工程であるマグネシウム複合酸化物合成工程に供すればよい。

【0045】以上、析出工程および必要に応じて行う水熱工程とを含む態様の上記アルカリ金属複合酸化物合成工程は、固液相間の反応による合成方法と異なり、溶液反応により合成されることで、原料物質の充分な混合が確保され、組成の均一性および結晶性に優れた層状構造のアルカリ金属複合酸化物複合酸化物を簡便に合成できる工程となる。また、水和水を除去する上記水熱工程を採用する場合は、合成されるアルカリ金属複合酸化物の結晶性がより高いものとなる。さらにこの水熱工程は焼成等とは異なる比較的低温度の処理であるため、高温加熱をする場合ほどのエネルギーを必要としない。したがって、水熱工程を採用する場合であっても、本アルカリ金属複合酸化物合成工程は、燃費の小さなひいては製造コストの安い合成工程となる。

【0046】(ii) 第二のアルカリ金属複合酸化物合成工程

中心元素M1をMnとし組成式 $M_g \times M_{n-y} M_2 O_2$ または $M_g \times M_{n-y} M_2 O_2 \cdot n H_2 O$ で表されるマグネシウム複合酸化物を製造する場合であって、かつ、前駆体として、アルカリ金属Aに少なくともLiを含む組成式L

$i_{1-b} A'_{b} M_{1-y} M_2 O_2$ または $L i_{1-b} A'_{b} M_{1-y} M_2 O_2 \cdot n H_2 O$ (A'はLiを除くアルカリ金属から選ばれる少なくとも1種; $0 \leq b < 1$) で表されアルカリ金属複合酸化物を合成する場合には、アルカリ金属複合酸化物合成工程として、次の態様の工程を採用することができる。

【0047】その工程は、A' MnO₄水溶液とLi化合物とを混合して混合水溶液を調整する水溶液調整工程と、前記混合水溶液を加熱して組成式 $L i_{1-b} A'_{b} M_{1-y} M_2 O_2 \cdot n H_2 O$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を生成する水熱工程とを含んだ合成工程である。上記第一のアルカリ金属複合酸化物合成工程と同様に、水溶液からの析出および熟成という反応を利用しているため、原料物質の充分な混合が確保され、組成の均一性および結晶性に優れた層状構造のアルカリ金属複合酸化物を簡便に合成できる。また水熱工程は焼成等とは異なる比較的低温度の処理であるため、同様に製造コストの安い合成工程となる。

【0048】水溶液調整工程は、マンガンおよびアルカリ金属源となるA' MnO₄水溶液とリチウム源となるLi化合物とを、得ようとする $L i_{1-b} A'_{b} M_{1-y} M_2 O_2$ または $L i_{1-b} A'_{b} M_{1-y} M_2 O_2 \cdot n H_2 O$ のLi/A'の組成比に応じた量で混合する工程である。つまり、両者の混合割合は、Li化合物中のLiとA' MnO₄中のA'とがモル比で $1-b : b$ となるような割合とすればよい。

【0049】Li化合物とA' MnO₄との反応は水溶液中で行われるため、Li化合物は水溶性であることが好ましく、水溶液として混合させるのが望ましい。水溶性のリチウム化合物としては、例えばLiCl、LiOH、LiNO₃、酢酸リチウム、酪酸リチウム、蔞酸リチウム、クエン酸リチウム等を用いることができる。なお、A' MnO₄水溶液の濃度は、0.1M~0.3M程度であることが望ましく、また、Li化合物を水溶液として混合させる場合、そのLi化合物水溶液の濃度は、0.1M~5M程度とするのが望ましい。

【0050】水熱工程は、上記混合水溶液を所定温度に加熱して上記アルカリ金属複合酸化物を水溶液中から析出させて生成する工程である。飽和水蒸気圧下で、120~250℃で長時間かけて行うことが望ましい。加熱温度が120℃未満ではA' MnO₄とLi化合物との反応が進まず、250℃を超えると反応等にかかるコストが上昇するため好ましくない。より望ましくは、200℃以下とするのがよい。なお、水溶液の蒸発を避けるため、オートクレーブ等の装置を用いるのが望ましい。

【0051】生成されたアルカリ金属複合酸化物は、反応容器内に沈殿物として生成される。この沈殿物を、水洗、濾過、必要に応じ乾燥を行い、次工程に供すればよい。このような工程を経る本合成方法は、取り扱いの容易な水溶液原料を混合し200℃付近の穏やかな一段反

応を起こさせるだけで均一な複合酸化物が得られ、非常に簡便かつ実用的な合成方法である。

【0052】水熱工程を完了して合成されたアルカリ金属複合酸化物は、水和水を含み、組成式 $L_{1-b}A'_bM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ (n は0.4~0.6) で表されるものとなっている。上述したように、結晶性をより高めるためには、水和水を除去することがより望ましい。水和水除去の方法は特に限定するものではない。水和水を含まない組成式 $L_{1-b}A'_bM_{1-y}M_{2y}O_2$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を合成する場合、例えば、アルカリ金属複合酸化物合成工程は、上記水熱工程後、水熱工程で生成された組成式 $L_{1-b}A'_bM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を加熱して水和水を除去する加熱脱水工程含んでなる工程とすることができる。

【0053】この加熱脱水工程を行う場合は、100~250℃の温度で行われることが好ましい。脱水のための加熱温度が100℃未満では、脱水が不完全となり、250℃を超えると得られる複アルカリ金属複合酸化物の結晶構造が層状からスピネル構造に転移するという不具合を生じるためである。さらに、脱水工程は大気雰囲気中で行われることが好ましい。この脱水工程が減圧下でなされると、結晶が還元される可能性があるためである。

【0054】(b) マグネシウム複合酸化物合成工程
マグネシウム複合酸化物合成工程は、上記アルカリ金属複合酸化物合成工程で得られた上記アルカリ金属複合酸化物をMg塩水溶液中でイオン交換して、マグネシウム複合酸化物を合成する工程である。つまり、前駆体であるアルカリ金属複合酸化物中のアルカリ金属をマグネシウムにイオン交換し、最終生成物であるマグネシウム複合酸化物を合成する工程である。

【0055】本工程で用いるMg塩水溶液の溶質となるMg塩には、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等を用いることができる。この中でも、酸性塩では結晶中のMnが溶出する場合があるという点を考慮すれば、塩化マグネシウム ($MgCl_2$) を用いることが望ましい。

【0056】Mg塩水溶液の濃度は、1~5M程度とすることが望ましい。この好適範囲にのものと比較して、1M未満の場合では、アルカリ金属AとMgとの平衡がMg側に偏らないためイオン交換が不充分となる。このことに鑑みれば、上記好適範囲内において、その濃度は高いほうがより望ましいが、5Mを超える場合では、理由は不明であるが、結晶が溶解することがあるからである。

【0057】本工程の具体的な方法は、特に限定するものではなく、例えば、上記Mg塩水溶液が入った所定の容器内に、上記アルカリ金属複合酸化物を投入して分散させ、所定温度で、所定時間中、攪拌しつつイオン交換

を行えばよい。

【0058】アルカリ金属複合酸化物の投入量は、Mg塩水溶液中のMgに対してアルカリ金属複合酸化物中のAがモル比で $Mg:A=10:1 \sim 100:1$ となる量とするのが望ましい。この好適範囲の投入量と比較すれば、アルカリ金属複合酸化物が多すぎる場合は、理由は不明であるが、結晶が溶解する可能性が生じ、また、アルカリ金属複合酸化物が少なすぎる場合は、イオン交換が完全に進行せずAが残存する相が存在する可能性が生じる。

【0059】イオン交換を行う場合の反応温度は、20~50℃とするのが望ましい。この好適範囲の温度に対し、反応温度が高すぎる場合は、結晶が溶解し易くなり、また、反応温度が低すぎる場合は、イオン交換がしにくくなる。さらには反応時間は6時間以上とすることが望ましい。反応時間が短すぎる場合は、イオン交換が不充分となる。また、あまり反応時間を長くすることは、本工程自体の時間をいわずに長くするだけであり、迅速な工程を確保するという点を考慮すれば、反応時間はできるだけ短くすることが望ましい。具体的には、6~24時間程度行うことが望ましい。

【0060】本工程を経て得られたマグネシウム複合酸化物は、反応させるアルカリ金属複合酸化物が水和水を含む組成式 $A_zM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ で表されるもの場合は、水和水を含む組成式 $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ で表されるものとなり、反応させるアルカリ金属複合酸化物が水和水を含まない組成式 $A_zM_{1-y}M_{2y}O_2$ で表されるもの場合は、水和水を含まない組成式 $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2$ で表されるものとなる。

【0061】前駆体であるアルカリ金属複合酸化物の組成式 $A_zM_{1-y}M_{2y}O_2$ または $A_zM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ 中の z の値と、最終生成物であるマグネシウム複合酸化物の組成式 $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2$ または $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ 中の x の値との関係は、適正条件下の本工程におけるイオン交換によってAとMgとが略完全に交換することから、 $x \approx (1/2)z$ となる。

【0062】最終生成物であるマグネシウム複合酸化物の組成式 $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2$ または $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ 中の x の値を所望のものとする場合、つまり、マグネシウム複合酸化物におけるMgの存在割合を所望のものとする場合には、前駆体であるアルカリ金属複合酸化物の組成式 $A_zM_{1-y}M_{2y}O_2$ または $A_zM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ 中の z の値、つまり、アルカリ金属Aの存在割合をコントロールすればよい。 z の値をコントロールするには、適正な条件を選択して上記アルカリ金属複合酸化物合成工程を行えばよい。

【0063】本工程を経て得られたマグネシウム複合酸化物は、上述したような層状構造を有する結晶を有し、電気化学的な手段によって可逆的なマグネシウムの吸蔵・脱離が可能なマグネシウム複合酸化物となる。また、

本工程は、室温または室温に近い温度下、水溶液中で攪拌保持するという極めて簡便な工程であることから、本発明のマグネシウム複合酸化物の製造方法自体が簡便となる。なお、本工程を経て得られたマグネシウム複合酸化物は、水溶液中に粉末状に存在するため、続いて水洗、濾過、乾燥という工程を行い、マグネシウム二次電池用正極活物質材料とすればよい。

(3) マグネシウム二次電池

本発明のマグネシウム二次電池は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質とするマグネシウム二次電池であり、マグネシウムをキャリアとするロッキング

【0064】(a) 正極

正極は、正極活物質となる上記マグネシウム複合酸化物の粉状体に導電材および結着剤を混合し、ペースト状の正極合材を調整し、例えば、金属箔製集電体表面にこの正極合材を塗工して形成することができる。

【0065】導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものをを用いることができる。結着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、テフロン（登録商標）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。正極合材は、塗工時の都合により、粘度調整等の目的で溶剤を添加して調整することもでき、その場合の溶剤には、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。集電体は、正極反応に似対して電気化学的に安定な物質を用いるのが望ましく、例えばアルミニウム等を用いることができる。

【0066】金属箔製集電体に塗工して形成された正極は、シート状のものとなるが、このシート状の正極は、作製しようとする電池の形状等に応じ、種々厚さとすることができ、また、裁断等の手段により種々の大きさのものとすることができる。また、必要に応じ、正極合材の密度を高めるべく、プレス等の手段で加圧したものであってもよい。

【0067】(b) 負極

正極に対向させる負極を構成する活物質は、その種類を特に限定するものではない。マグネシウムを可逆的に吸蔵（析出）・脱離可能であり、その反応電位が上記正極活物質となるマグネシウム複合酸化物の反応電位より低いものであればよい。反応電位が十分に低く、充分な可逆的吸蔵（析出）・脱離能を有する物質としては、金属マグネシウム、マグネシウム合金が挙げられ、本発明のマグネシウム二次電池では、これら、金属マグネシウム、マグネシウム合金を負極活物質として用いることが

望ましい。マグネシウム合金としては、具体的には、Mg-Al系合金、Mg-Zn系合金、Mg-Mn系合金等を用いることができる。

【0068】金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を負極活物質として用いる場合、例えば、金属マグネシウム等の材料を箔状あるいは板状の形状に成形して、負極とし、上記正極と対向させて電池を構成すればよい。

【0069】(c) 電解液

電解液は、キャリアとなるマグネシウムをイオン状態で含む液体であり、支持塩となるマグネシウム塩を溶媒に溶解したものである。本発明のマグネシウム二次電池においては、有機溶媒を用いた非水系電解液および水を溶媒に用いた水系電解液のいずれによっても電池を構成することができる。

【0070】非水系電解液とする場合、支持塩となるマグネシウム塩には、Mg(BF₄)₂、Mg(PF₆)₂、Mg(ClO₄)₂、Mg(CF₃SO₃)₂、Mg(AsF₆)₂等を用いることができる。また、有機溶媒には、非プロトン系有機溶媒を用いることができる。例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテルあるいは鎖状エーテル等の1種または2種以上からなる混合溶媒を用いることができる。環状カーボネートの例示としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が、鎖状カーボネートの例示としてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が、環状エステルの例示としてはガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン等が、環状エーテルの例示としてはテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が、鎖状エーテルの例示としてはジメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。これらのもののうちいずれか1種を単独で用いることも、また2種以上を混合させて用いることもできる。非水系電解液中の支持塩濃度は、0.8～1.5Mとすることが望ましい。

【0071】水系電解液とする場合、支持塩となるマグネシウム塩には、Mg(OH)₂、MgCl₂、Mg(NO₃)₂等を用いることができる。金属マグネシウムあるいはマグネシウム合金を負極活物質とする負極において、その負極の劣化（酸化）を防止できるという利点を有することから、上記支持塩の中でも、Mg(OH)₂を用いることがより望ましい。水系電解液の場合、支持塩濃度は、電解液の電導度を高くできるという理由から、飽和濃度あるいはそれに近い濃度とすることが望ましい。

【0072】非水系電解液を用いるメリットは、マグネシウム二次電池が水の分解電位を超える電池電圧を達成できることにあり、パワー密度の高いマグネシウム二次電池となる。このメリットを活かすことを考慮した場

合、本発明のマグネシウム二次電池においては、非水系電解液を用いることが望ましい。ちなみに、負極に金属リチウムを用いたマグネシウム二次電池の場合、水系電解液を使用したものでは、約1.1V～約1.6Vの間で充放電が可能であるのに対して、非水系電解液を使用したものでは、約1.1V～約3.0Vの間で充放電が可能である。

【0073】水系電解液を用いるメリットは、その安全性である。つまり、有機溶媒を用いていないため、例えば過充電等の原因でマグネシウム二次電池の温度が上昇するような場合でも、出火等の危険性が少ない。したがって、安全性を重視したマグネシウム二次電池を構成するような場合にあっては、本発明のマグネシウム二次電池では、非水系電解液を用いることが望ましい。

【0074】(d)その他の構成要素等
本発明のマグネシウム二次電池は、上記正極と上記負極とを対向させて電極体を形成し、この電極体を電池ケースに電解液とともに挿設して作製すればよい。正極と負極とを対向させる際、両者の間にセパレータを挟装する。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、非水系電解液を用いる場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜、不織布、紙等を用いることが、水系電解液の場合は、不織布、紙等を用いることができる。

【0075】本発明のマグネシウム二次電池は、その形状、大きさ等を特に限定するものではなく、円筒型、積層型、コイン型、カード型等、種々のものとすることができる。電池ケースは、作製しようとする電池の形状等に応じて、適正なものを採用すればよい。電池ケースには、正極外部端子、負極外部端子を設けてもよく、また、電池ケースの一部が正極外部端子、負極外部端子を兼ねる形式のものであってもよい。いずれの形状、形式等を採用する場合であっても、上記電極体を電池ケースに収納し、正極および負極からそれぞれ正極外部端子および負極外部端子までの間を電氣的に接続し、電解液を注入し、そして電池ケースを密閉して電池系を外部と隔離し、マグネシウム二次電池が完成される。

【0076】本発明のマグネシウム二次電池は、負極活物質に金属マグネシウム、マグネシウム合金を採用する場合、電池ケースの少なくとも一部分が金属マグネシウムあるいはマグネシウム合金で形成され、電池ケースのその部分が負極を兼ねる態様で実施することもできる。リチウム二次電池にあっては、金属リチウム等は空气中、特に水分を含む空気中において極めて活性であるため、このような電池ケースが負極を兼ねる態様は危険を伴う。これに対し、本発明のマグネシウム二次電池では、金属マグネシウム等で電池ケースを構成した場合であっても、金属マグネシウム等は空気中で殆ど不活性であるため、安全である。したがって、電池ケースが負極を兼ねる態様の本発明のマグネシウム二次電池は、電池

の重量が軽減され、エネルギー密度、パワー密度等に優れたマグネシウム二次電池となる。

(4)以上、本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法およびそれを用いたマグネシウム二次電池の実施形態について、説明したが、上述した実施形態は一実施形態にすぎず、本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法およびそれを用いたマグネシウム二次電池は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

【0077】

【実施例】上記実施形態に基づいて本発明のマグネシウム複合酸化物を製造し、それを正極活物質に用いた上記実施形態に基づく本発明のマグネシウム二次電池を作製し、さらにその二次電池に充放電試験を行うことにより、その二次電池の評価を行った。また、他の種類の本発明のマグネシウム複合酸化物をも製造し、いろいろな角度からの検討を行った。以下に、行った実験について記載する。

(1)実験1

(a)マグネシウム複合酸化物の製造およびその分析・観察

組成式 $Mg_{x}Mn_{0.9}Al_{0.1}O_2$ で表される層状構造のマグネシウム複合酸化物を得るべく、上記実施形態に従う析出工程と水熱工程とからなるリチウム複合酸化物合成工程と、マグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる以下の方法により製造した。

【0078】析出工程では、1Mの濃度のMn(N O_3) $_2$ 水溶液27mLと1Mの濃度のAl(N O_3) $_3$ 水溶液3mLとを混合し、この混合溶液に、1Mの濃度のLiOH水溶液150mLと30wt%のH $_2$ O $_2$ 水溶液15mLを混合したLiOH/H $_2$ O $_2$ 水溶液を一気に混合し、25℃の温度下、10分間反応させて沈殿物を析出させた。この沈殿物は、組成分析の結果、組成式 $Li_{0.5}Mn_{0.9}Al_{0.1}O_2 \cdot 0.45H_2O$ で表されるリチウム複合酸化物であることが確認できた。

【0079】次いで、この沈殿物を反応後の混合水溶液ごとテフロンで内張りした容器に入れ、80℃の温度下、15時間熟成する水熱工程を行った。水熱工程後、沈殿物を水洗、濾過し、乾燥させた。この得られた粉末は、組成分析の結果、水和水が除去された組成式 $LiMn_{0.9}Al_{0.1}O_2$ で表されるリチウム複合酸化物であった。

【0080】このリチウム複合酸化物の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1に、そしてCuK α 線を用いた粉末法によるX線回折分析の結果得られたXRDパターンを図2に、それぞれ示す。ちなみに、図1は、200,000倍のSEM写真である。

【0081】図1のそれぞれの写真から判るように、得

られたリチウム複合酸化物は、略六角板状の結晶粒子からなる粉末であることが確認でき、その粒子は、六角面の対角長が平均で約70 nm、厚さが平均で約5 nmであることが確認できた。また、図2のXRDパターンを解析することにより、本リチウム複合酸化物の結晶構造が六方晶系に属する層状岩塩構造であることが確認できた。

【0082】この組成式 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウム複合酸化物を、マグネシウム複合酸化物合成工程に供した。本合成工程は、5Mの濃度の MgCl_2 水溶液200 mL中に、上記リチウム複合酸化物の2 gを投入して分散させ、室温(25℃)で、10時間攪拌させてイオン交換を行うものである。本合成工程により得られたマグネシウム複合酸化物は、組成分析の結果、組成式 $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるものであった。

【0083】このマグネシウム複合酸化物のSEM写真を図3に、そしてCuK α 線を用いた粉末法によるX線回折分析の結果得られたXRDパターンを図4に、それぞれ示す。ちなみに、図3は、200, 000倍のSEM写真である。

【0084】図3のそれぞれの写真から判るように、得られたマグネシウム複合酸化物は、略六角板状の結晶粒子からなる粉末であることが確認でき、その粒子は、六角面の対角長が平均で約70 nm、厚さが平均で約5 nmであることが確認できた。上述した前駆体であるリチウム複合酸化物を示す図1の写真と比較して明らかにように、結晶構造における基本骨格は維持されているものと考えられる。図4のXRDパターンを解析することによって、本マグネシウム複合酸化物の結晶構造が、六方晶系に属する層状構造であることが確認できた。図3に示すリチウム複合酸化物のXRDパターンと比較することによっても、結晶構造における基本骨格は維持されていることが判る。

【0085】図2のXRDパターンおよび図4のXRDパターンの両者とも、 $2\theta = 18^\circ$ (回折角を θ とする、以下同様)付近には、それぞれの複合酸化物結晶の(003)面による回折ピークが存在する。解析の結果、前駆体であるリチウム複合酸化物の(003)面の面間隔 $d_{(003)}$ は4.70 Åであり、本マグネシウム複合酸化物の(003)面の面間隔 $d_{(003)}$ は4.75 Åであった。したがって、c軸方向の格子定数(Li層(Mg層)-O層-Mn層-O層が3回の繰り返された長さ)は、リチウム複合酸化物が14.1 Åである対して、マグネシウム複合酸化物が14.3 Åとなる。このことは、リチウム複合酸化物のLi層に存在するLiがイオン交換によって嵩高い(原子径の大きい)Mg原子に置き換わることで、基本骨格を維持しつつ、Mg層-O層-Mn層-O層が繰り返される層状構造のマグネシウム複合酸化物が合成されることを表している。

【0086】(b) マグネシウム二次電池の作製

マグネシウム複合酸化物を正極活物質に用いたマグネシウム二次電池を作製した。正極は、組成式 $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ で表され層状構造を有する上記マグネシウム複合酸化物の70重量部に、導電材としてケッチェンブラックを25重量部、結着剤としてテフロンを5重量部混合して正極合材を調整し、この正極合材を厚さ22 μm のアルミニウム箔集電体の表面に加圧成形して正極合材の厚さが50 μm となるシートを作製し、次いで、このシートを直径15 mm ϕ に打ち抜いた円盤型のものを作製した。

【0087】上記正極に対向させる負極には、金属マグネシウムを用いた。金属マグネシウムは、厚さ0.1 mm、直径15 mm ϕ のものを作製した。上記正極と負極との間に挟装するセパレータには、厚さ100 μm の不織布を用いた。マグネシウム二次電池は、コイン型電池ケース(2016型)に、上記正極、負極、セパレータを組み込み、電解液を含浸させた後、この電池ケースを密閉して完成させた。なお、電解液には、水系電解液である飽和濃度の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 水溶液を用いた。

【0088】(c) 充放電試験とマグネシウム二次電池の評価

上記マグネシウム二次電池に対して充放電試験を行った。充放電試験は、充電終止電圧1.6 Vまで電流密度0.25 mA/cm²の定電流で充電を行い、次いで、放電終止電圧1.1 Vまで電流密度0.25 mA/cm²の定電流で放電を行う充放電サイクルを繰り返すものとした。

【0089】この充放電試験の結果として、図5に、上記マグネシウム二次電池の1サイクル目および2サイクル目の充放電曲線(電池端子間電圧と正極活物質あたりの容量との関係を示す曲線)を示す。この充放電曲線から判るように、1サイクル目は、充電容量が約45 mA h/g、放電容量が約55 mA h/gであった。この容量差が生じた理由は、現在のところ明らかとなっていないが、正極活物質であるマグネシウム複合酸化物の何らかの構造変化に起因するものと考えられる。これに対し、2サイクル目では、充電容量、放電容量ともに約45 mA h/gであり、容量差はほとんど存在していない。図示していないが、3サイクル目以降も、2サイクル目とほぼ同等の容量を示している。

【0090】この結果から判断すれば、本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質に用いた二次電池では、相当の容量を可逆的に充放電可能な二次電池を構成することできると結論づけられる。なお、本実験において作製したマグネシウム二次電池は、マグネシウムをキャリアとした全く新しいタイプのロッキングチェア型二次電池である。

(2) 実験2

本実験は、水和水を含む層状岩塩構造アルカリ金属複合

酸化物の前駆体をイオン交換して合成した水和水を含む層状構造のマグネシウム複合酸化物に関するものである。本マグネシウム複合酸化物は、上記実施形態に従う析出工程を行いかつ水熱工程を行わないナトリウム複合酸化物合成工程と、マグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる以下の方法により製造した。

【0091】ナトリウム複合酸化物合成工程における析出工程では、1Mの濃度の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液30mLに、1Mの濃度の NaOH 水溶液150mLと30wt%の H_2O_2 水溶液15mLを混合した $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液を一気に混合し、25℃の温度下、10分間反応させて沈殿物を析出させた。この沈殿物は、組成分析の結果、組成式 $\text{Na}_{0.3}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ で表されるナトリウム複合酸化物であることが確認できた。

【0092】次に、上記合成工程で得られたナトリウム複合酸化物を、マグネシウム複合酸化物合成工程に供した。本合成工程は、5Mの濃度の MgCl_2 水溶液200mL中に、そのナトリウム複合酸化物の2gを投入して分散させ、室温(25℃)で、10時間攪拌させてイオン交換を行うものである。本合成工程により得られたマグネシウム複合酸化物は、組成分析の結果、組成式 $\text{Mg}_{0.15}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ で表されるものであった。

【0093】前駆体である上記ナトリウム複合酸化物および最終生成物である上記マグネシウム複合酸化物に対して $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末法によるX線回折分析を行った。その結果得られたそれぞれのXRDパターンを図6示す。ちなみに図中においては、組成式 $\text{Na}_{0.3}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ で表されるナトリウム複合酸化物のXRDパターンを「Na型」と、組成式 $\text{Mg}_{0.15}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ で表されるマグネシウム複合酸化物のXRDパターンを「Mg型」と、それぞれ標記してある。これらのXRDパターンを解析した結果、ナトリウム複合酸化物およびマグネシウム複合酸化物のいずれの結晶構造も層状構造であることが確認でき、結晶構造における基本骨格はイオン交換によっても維持されていることが判る。

【0094】ところが、ナトリウム複合酸化物のXRDパターンでは、 $2\theta \approx 12^\circ$ に、(003)面による回折ピークが存在するのに対し、マグネシウム複合酸化物のXRDパターンでは、 $2\theta \approx 9^\circ$ に、(003)面による回折ピークが存在する。解析によれば、ナトリウム複合酸化物の(003)面の面間隔 $d_{(003)}$ は約7Åとなり、マグネシウム複合酸化物の(003)面の面間隔 $d_{(003)}$ は約10Åとなる。したがって、Na層(Mg層)－O層－Mn層－O層からなる4層の合計厚さが、イオン交換により厚くなることを示している。

【0095】この理由を、図7を利用して説明する。図7(a)は、水和水を含むナトリウム複合酸化物の結晶構造を、図7(b)は、水和水を含むマグネシウム複合酸化物の結晶構造を、それぞれ模式的に示す。それぞれ

の図において、上下にあたかもトラス構造のように記載されている層は、O層－Mn層－O層からなる複合層を表現している。

【0096】水和水を含むナトリウム複合酸化物の場合は、図7(a)に示すように、複合層の間に水和水とNaとが混在する層が1層存在する。これに対して、水和水を含むマグネシウム複合酸化物の場合は、図7(b)に示すように、複合層の間に水和水が二重層となって存在し、それらの水和水の層の間にMgからなる層が挿入された格好で存在している。この結晶構造の違いは、アルカリ金属に比べMgのほうが親水性が高いことに起因する。したがって、水和水を含むナトリウム複合酸化物のNaをMgにイオン交換して水和水を含むマグネシウム複合酸化物を合成することで、結晶構造におけるc軸長が伸びることは理論上正しいと考えられる。

【0097】合成した水和水を含む上記マグネシウム複合酸化物の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を、図8に示す。この写真によれば、本マグネシウム複合酸化物が層状構造であることが、容易に確認できる。写真において黒く観察される層は、O層－Mn層－O層からなる複合層であり、白く観察される層は、水和水の二重層とその間に存在するMg層である。複合層のピッチ(複合層の繰り返し長さ)は、約10Åであり、このピッチは、理論上(003)面の面間隔 $d_{(003)}$ となる。本マグネシウム複合酸化物の場合、TEM写真から得られた面間隔 $d_{(003)}$ の値と、上記XRDパターンの解析結果から得られた面間隔 $d_{(003)}$ の値とは、略一致している。

(3) 実験3

実験2により確かめられた現象であって、水和水を含むアルカリ金属複合酸化物をイオン交換することにより合成した水和水を含むマグネシウム複合酸化物の複合層ピッチが伸長する現象を利用して、本発明の製造方法のマグネシウム複合酸化物合成工程におけるイオン交換の反応時間について調査すべく実験を行った。以下、この実験について説明する。

【0098】まず、組成式 Mg_xMnO_2 で表される層状構造のマグネシウム複合酸化物を得るべく、上記実施形態に従う析出工程を行うリチウム複合酸化物合成工程と、マグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる以下の方法により製造した。

【0099】析出工程では、1Mの濃度の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液30mLに、1Mの濃度の LiOH 水溶液150mLと30wt%の H_2O_2 水溶液15mLを混合した $\text{LiOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液を一気に混合し、25℃の温度下、10分間反応させて沈殿物を析出させた。次いで、このリチウム複合酸化物を、マグネシウム複合酸化物合成工程に供した。本合成工程は、5Mの濃度の MgCl_2 水溶液200mL中に、上記リチウム複合酸化物の2gを投入して分散させ、室温(25℃)で、所定の反応時間時間攪拌させてイオン交換を行うものである。

なお、上記所定の反応時間を1時間、6時間、24時間（1日間）または5日間とする4種のマグネシウム複合酸化物を製造した。

【0100】上記リチウム複合酸化物および上記4種のマグネシウム複合酸化物に対してCuK α 線を用いた粉末法によるX線回折分析を行った。この結果得られたそれぞれのXRDパターンを、図9示す。

【0101】図9において最下段に掲げるリチウム複合酸化物のXRDパターンでは、 $2\theta \approx 12^\circ$ に、(003)面による回折ピークが存在するのに対し、イオン交換のための反応時間が異なるそれぞれのマグネシウム複合酸化物のXRDパターンでは、 $2\theta \approx 9^\circ$ に、(003)面による回折ピークが存在する。しかし、下から2段目に掲載した1時間のイオン交換を行ったマグネシウム複合酸化物のXRDパターンでは、回折ピークはブロードの状態となっており、イオン交換が完全には終了していないことが判る。これに対し6時間以上のイオン交換を行った下から3段目、4段目および最上段に掲載したマグネシウム複合酸化物のXRDパターンではかなりシ

ャープな回折ピークが得られており、これらのマグネシウム複合酸化物はイオン交換をほとんど完了しているものであることが判る。

【0102】本実験の結果より、本発明のマグネシウム複合酸化物合成工程におけるイオン交換の反応時間は、6時間以上であることが望ましいことが確認できる。ちなみに、6時間を超えるイオン交換を行ったマグネシウム複合酸化物は、6時間のイオン交換を行ったマグネシウム複合酸化物とXRDパターンにおいて大差なく、結晶構造の差異は殆どないものと考えられる。

【0103】

【発明の効果】本発明のマグネシウム二次電池正極活性物質用マグネシウム複合酸化物は、結晶構造が上述したような層状構造を有するものである。このような本発明のマグネシウム複合酸化物は、マグネシウムの可逆的な吸蔵・放出が可能であり、マグネシウムをキャリアとしたロッキングチェア型の二次電池を構成することのできる良好な正極活性物質材料となる。

【0104】また、上記マグネシウム複合酸化物の製造

方法である本発明の製造方法は、層状構造のアルカリ金属複合酸化物を前駆体として合成し、これをイオン交換することにより層状構造のマグネシウム複合酸化物を合成するものである。このようなプロセスは極めて簡便であるため、本発明の製造方法は、簡便かつ安価な製造方法となる。さらに、本発明のマグネシウム二次電池は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活性物質として用いるものであり、マグネシウムをキャリアとした全く新しいタイプのロッキングチェア型二次電池を実現するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実験1において、前駆体として合成したリチウム複合酸化物のSEM写真を示す。

【図2】 実験1において、前駆体として合成したリチウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたXRDパターンを示す。

【図3】 実験1において、製造したマグネシウム複合酸化物のSEM写真を示す。

【図4】 実験1において、製造したマグネシウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたXRDパターンを示す。

【図5】 実験1において、作製したマグネシウム二次電池の1サイクル目および2サイクル目の充放電曲線を示す。

【図6】 実験2において、前駆体として合成した水和水を含むナトリウム複合酸化物および製造した水和水を含むマグネシウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたそれぞれのXRDパターンを示す。

【図7】 水和水を含むナトリウム複合酸化物の結晶構造および水和水を含むマグネシウム複合酸化物の結晶構造をそれぞれ模式的に示す。

【図8】 実験2において、製造した水和水を含むマグネシウム複合酸化物のTEM写真を示す。

【図9】 実験3において、イオン交換のための反応時間を異ならせて製造したそれぞれのマグネシウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたそれぞれのXRDパターンを示す。

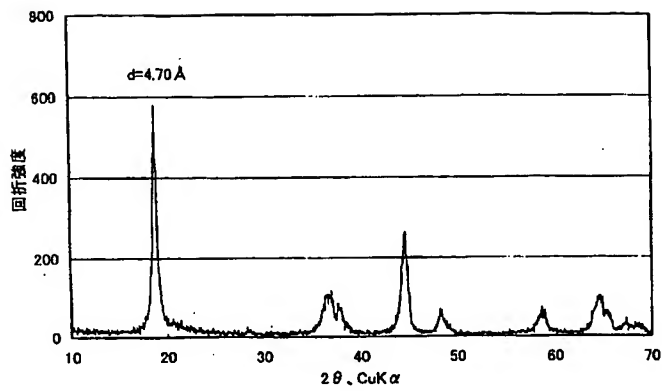
【図1】



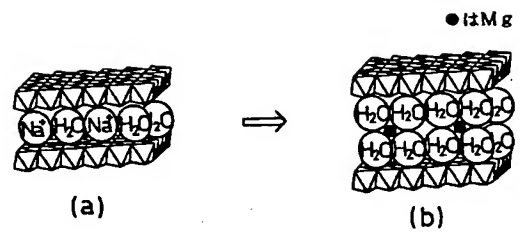
【図3】



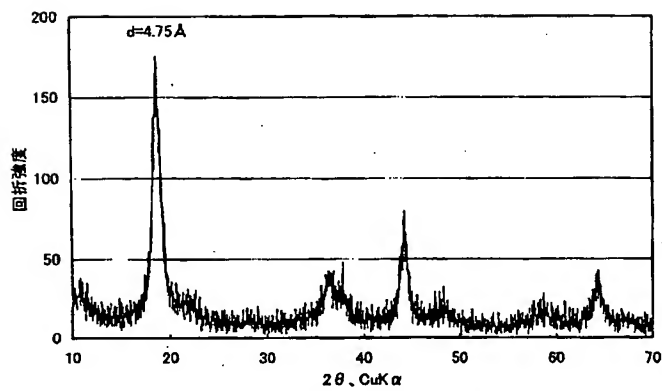
【図2】



【図7】



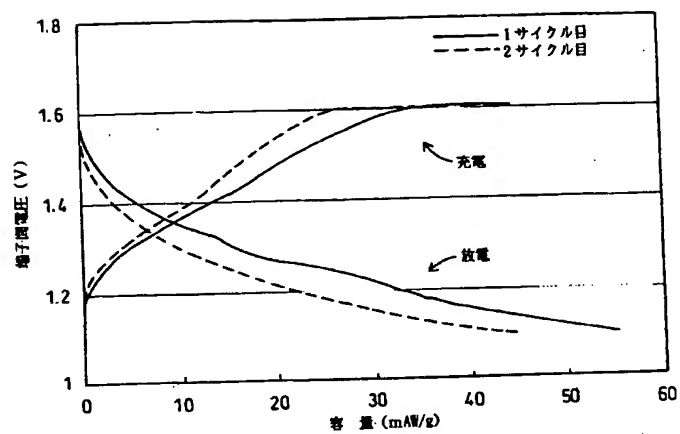
【図4】



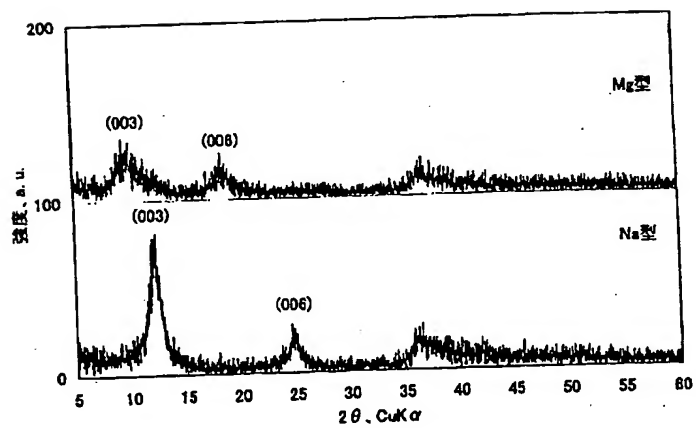
【図8】



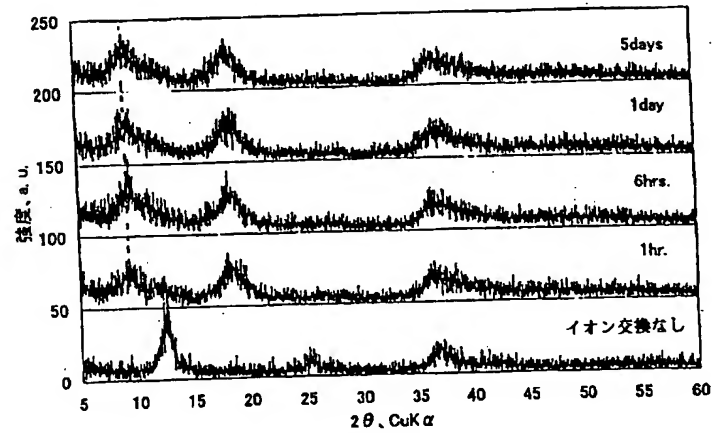
【図5】



【図6】



【図9】



【手続補正書】

【提出日】平成12年12月6日(2000.12.

6)

【手続補正1】

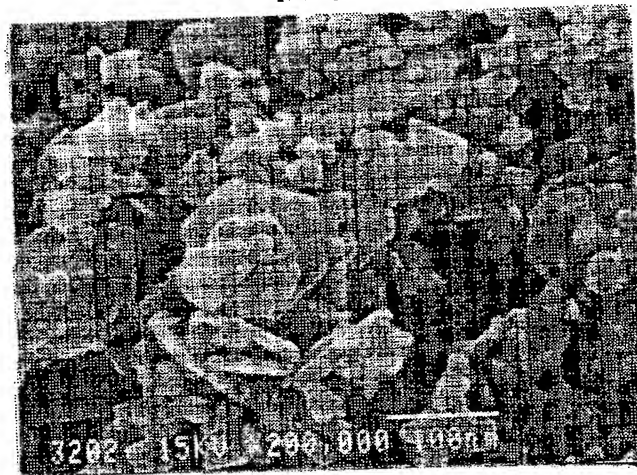
【補正対象書類名】図面
図面代用写真

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

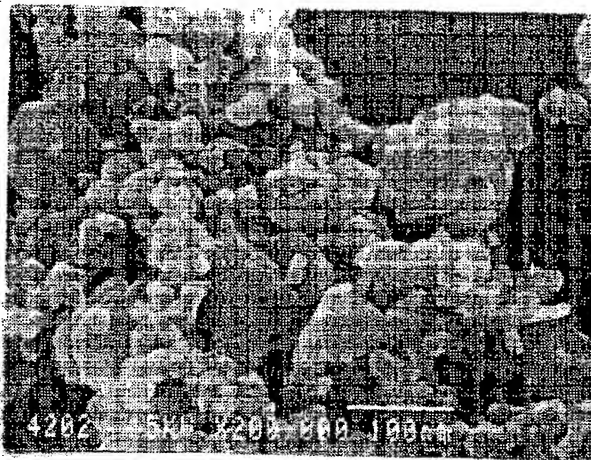
【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

図面代用写真



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

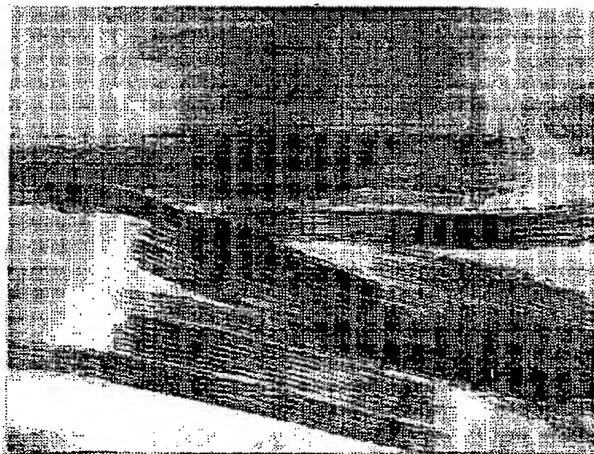
【補正対象項目名】図8

図面代用写真

【補正方法】変更

【補正内容】

【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 右京 良雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考)

4G002 AA06 AB02 AD02 AE05

4G048 AA04 AA05 AB02 AC06 AD06
AE055H029 AJ01 AK03 AL11 AM00 AM02
AM07 CJ02 CJ08 CJ11 DJ16
DJ17 HJ02 HJ145H050 AA01 BA08 CA07 CB11 EA08
EA24 EA28 FA17 FA18 GA02
GA10 GA11 HA02 HA14